

STABILE CYCLOPENTADIENYL - KATIONEN

HEINRICH GLÖCKNER

1986

*Diss
München*

Stabile Cyclopentadienyl-Kationen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians Universität München

vorgelegt von
Heinrich Glöckner
aus Burghausen

1986

1. Berichterstatter: Professor Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Professor Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung : 26.02.1986

Zur Beurteilung eingereicht : 07.01.1986

Für Uli-Maus



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554605_0017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1982 bis September 1985 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper
durchgeführt.

Aufrichtig danke ich meinem Lehrer für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für zahlreiche Anregungen und sein Hinführen zu wissenschaftlichen Arbeiten.

Für die angenehme Atmosphäre und die vielen anregenden Gespräche im Arbeitskreis danke ich meinen Kollegen. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen, die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse und deren kritische Diskussion.

Danken möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit am experimentellen Programm Fr. C. Cole und Fr. C. Jeron und den vielen Forschungspraktikanten.

Für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren danke ich den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors.

Inhaltsverzeichnis	Seite
A	Einleitung und Aufgabenstellung 1
B	Allgemeiner Teil 12
1.	Donorsubstituierte Cyclopentadienone 12
1.1.	Allgemeines 12
1.2.	Cyclopentan-1,2,4-trione 17
1.2.1.	Literaturübersicht 17
1.2.2.	Neue 3,5-disubstituierte Cyclopentan-1,2,4-trione 18
1.2.2.1.	Cyclopentan-1,2,4-trion-3,5-dicarbonsäure-diethylester (<u>64</u>) 18
1.2.2.2.	3,5-Dimercapto-cyclopentan-1,2,4-trione <u>68</u> 20
1.2.2.3.	Diskussion der spektroskopischen Daten 21
1.2.2.4.	Weitere Versuche zur Synthese 3,5-disubstituierter Cyclopentan-1,2,4-trione 22
1.3.	Synthese donorsubstituierter Cyclopentadienone 23
1.3.1.	Umsetzungen von Cyclopentan-1,2,4-trionen mit N,N'-disubstituierten Ethylendiaminen 23
1.3.2.	Versuche mit 3-Amino-5,5-diethoxy-cyclopentan-1-on <u>93</u> 33
1.4.	Diskussion der spektroskopischen Daten der Cyclopentadienone <u>76</u> , <u>79</u> , <u>84</u> , <u>89</u> , <u>90</u> und <u>96</u> 37
1.4.1.	IR-Spektren 37
1.4.2.	Elektronenspektren 40
1.4.3.	¹ H-NMR-Spektren 44
1.4.4.	¹³ C-NMR-Spektren 47
2.	Donorsubstituierte Cyclopentadienimine 50
2.1.	Allgemeines 50
2.2.	Umsetzungen mit Cyclopentachinoxalinen 52
2.2.1.	Alkylierung-Deprotonierung von <u>50</u> 52
2.2.2.	Chlorierung von <u>117</u> 59
2.3.	Tetrahydro-oxo-cyclopentapyrazine <u>125</u> , <u>126</u> und Trihydro-cyclopentapyrazine <u>127</u> und <u>128</u> 61
2.4.	Versuche zur Herstellung des Cyclopentadienimins <u>129</u> 65

	Seite
2.5. Zusammenfassung und Diskussion	71
2.5.1. Diskussion der Spektren der Cyclopentadien- imin-Vorstufen <u>114-117</u> , <u>125</u> , <u>126</u> , <u>130</u> und <u>136</u>	71
2.5.2. Diskussion der Spektren der Cyclopentadien- imine <u>118</u> , <u>120</u> , <u>123</u> , <u>127</u> , <u>128</u> , <u>129</u> und <u>132</u>	73
2.5.2.1. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren	73
2.5.2.2. Elektronenspektren	77
3. Stabile Cyclopentadienyl-Kationen	79
3.1. Allgemeines	79
3.2. Alkylierung der Aminocyclopentadienone und Cyclopentadienimine	80
3.3. Umsetzung der Ethoxy-cyclopentadienylum-Salze mit sek. Aminen	87
3.4. Protonierung von <u>76a</u> , <u>90c</u> und <u>153b</u>	95
3.5. Versuche zur Ethanolabspaltung aus <u>164</u>	100
3.6. Oxidation von Cyclopentadienen zu Cyclopenta- dienylum-Salzen	104
3.7. Diskussion der spektroskopischen Daten der Cyclopentadienylum-Salze	108
3.7.1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	108
3.7.2. Elektronenspektren	112
4. Reaktionen der Cyclopentadienylum-Salze mit Nucleophilen	115
4.1. Synthese von Cyclopentadienthionen	115
4.2. Umgepolte Fulvene	120
4.2.1. Allgemeines	120
4.2.2. Umsetzungen von Cyclopentadienylum-Salzen mit methylenaktiven Verbindungen	122
4.2.3. Synthese des Fulvens <u>196</u>	126
4.2.4. Diskussion	128
4.3. Umsetzungen von Cyclopentadienylum-Salzen mit N-Nucleophilen	131
4.3.1. Allgemeines	131

	Seite
4.3.2. Umsetzungen mit prim. Aminen	132
4.3.3. Umsetzungen mit Hydrazinen	135
C Experimenteller Teil	141
D Zusammenfassung	171
E Literaturverzeichnis	176

A Einleitung und Aufgabenstellung

Der Begriff "Aromatizität" wurde im Laufe der Zeit unter verschiedenen Aspekten betrachtet¹. Bis heute aber gibt es keine definitive Antwort auf die Frage, was eigentlich "Aromatizität" ist². Ein sehr häufig verwendetes Kriterium für die Aromatizität ist die Resonanzenergie, die auf verschiedene Weise ermittelt werden kann³. In Hinblick auf die Aromatizität von Monocyclen ist die Hückel-Regel⁴ - zusammen mit der Dewar-Resonanzenergie (DRE)^{3a,b} - als heuristisches Prinzip nach wie vor unübertroffen. Aromaten sind nach Hückel planare, monocyclische konjugierte Systeme mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen. Als Bezugssystem für die Bestimmung der Resonanzenergie nach Dewar werden die offenkettigen Polyene mit gleicher Zahl der π -Bindungen genommen.

Cyclisch konjugierte Systeme mit $(4n)\pi$ -Elektronen, die eine negative Dewar-Resonanzenergie aufweisen (also destabilisiert sind), werden nach Breslow⁵ als Antiaromaten bezeichnet. Beispiele für Verbindungen mit 4π -Elektronen⁶ sind das Cyclopropenyl-Anion (1), das Cyclobutadien (2), das Cyclopentadienyl-Kation (3) und das Benzoldikation (4).



1



2



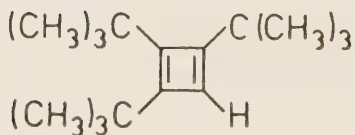
3



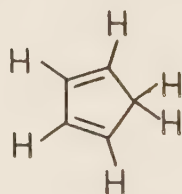
4

Neben den energetischen lassen sich auch magnetische Kriterien zur Unterscheidung von Aromaten- Antiaromaten heranziehen. Im ¹H-NMR-Spektrum des Benzols erscheint das Protonensignal im Vergleich zu den Protonensignalen von Olefinen bei tieferem

Feld. Dieser Effekt erklärt sich aus dem diamagnetischen Ringstrom von $(4n+2)\pi$ -Systemen (diatrophe Verbindungen). Bei $(4n)\pi$ -Systemen findet man die ^1H -NMR-Signale bei vergleichsweise hohem Feld, was auf den paramagnetischen Ringstrom zurückzuführen ist (paratrophe Verbindungen)⁷. Masamune fand z.B. beim Tris-tert-butylcyclobutadien (5)⁸ eine paratrophe Verschiebung ($\Delta\delta_p$) von 1.04 ppm. Als Bezugssystem wählte er Cyclopentadien (6).

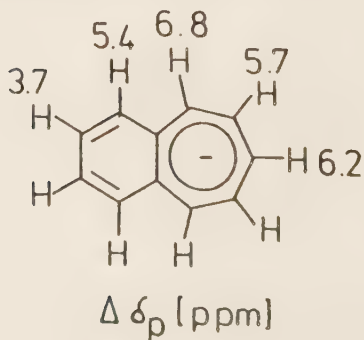


5

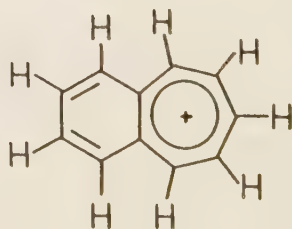


6

Im Benzocycloheptatrienyl-Anion 7 kommen die paratropen Verschiebungseffekte besonders stark zur Wirkung⁹. Durch Vergleich mit



7

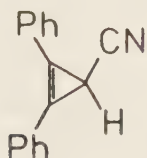


8

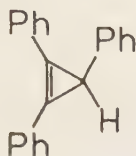
dem Cycloheptatrienyl-Kation 8 konnte über die Schäfer-Schneider-Gleichung¹⁰ der paratrophe Anteil der Verschiebung in 7 berechnet werden.

Ebenso erscheinen die Protonensignale von Annulenen mit $(4n)\pi$ -Elektronen¹¹, nimmt man die ^1H -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen auf, bei außergewöhnlich hohem Feld. Diese Verschiebung der ^1H -NMR-Signale zu hohem Feld beobachtete Rabinovitz auch bei zahlreichen Dianionen kondensierter Aromaten¹¹; sie resultiert aus dem paramagnetischen Ringstrom dieser $(4n)\pi$ -Systeme.

Das Cyclopropenyl-Anion 1 oder Derivate davon sind nicht bekannt; allerdings wurde mit Cyano-diphenyl-cyclopropen (9) ein basenkatalysierter H/D-Austausch durchgeführt¹². Für Triphenyl-



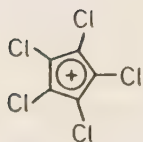
9



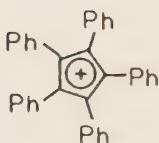
10

cyclopropen 10 konnte mittels einer speziellen elektrochemischen Methode ein pK_s -Wert von >51 bestimmt werden¹². Dieser Wert ist um 20 Einheiten größer als der von Triphenylmethan ($\text{pK}_\text{s}=31$). Cyclobutadien 2 läßt sich nicht isolieren, kann aber in einer Matrix bei 75 K nachgewiesen werden¹³⁻¹⁵.

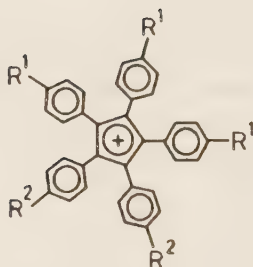
1973 gelang Breslow¹⁶ der ESR-spektroskopische Nachweis des Cyclopentadienyl-Kations 3 (bei 78 K). Derivate von 3 sind schon länger bekannt, so das Pentachlorcyclopentadienyl-Kation 11¹⁷, Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation 12¹⁸ und die Pentaarylcyclopentadienyl-Kationen 13¹⁹. Die Kationen 13 stellten Broser und



11



12



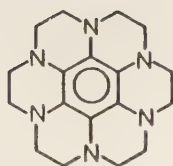
13

- a $R^1 = NMe_2$, $R^2 = H$
 b $R^1 = R^2 = OMe$

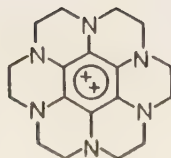
Kurreck aus den entsprechenden Cyclopentadienolen bzw. Bromiden mit Lewissäuren her. Verbindungen, die sich von 3, 11, 12 und 13 ableiten, lassen sich nicht isolieren; 13b ist aber in Chloroform-Lösung als Tetrafluoroborat bei Raumtemperatur stabil.

Für cyclische $(4n)\pi$ -Elektronensysteme mit C_3 - oder höherer Symmetrie erwartet man Triplett- Grundzustände²⁰. Für 3 und 11 trifft dies zu; 12 und 13b haben Singulett-Grundzustände, die Triplettzustände liegen energetisch nur wenig höher (12¹⁸: 0.35- - 1.15 kcal mol⁻¹; 13b^{19c}: 0.05 kcal mol⁻¹).

1984 erhielten Breslow und Mitarbeiter durch Oxidation des "wheels" 14 das aminosubstituierte Benzoldikation 15²¹. 15 ist die erste isolierbare antiaromatische Verbindung mit Triplettgrundzustand. Stabile Triplettmoleküle sollten eine Schlüsselrolle im Aufbau organischer Ferromagneten²⁰ spielen. Nach McConnells Theorie²² der intermolekularen Wechselwirkung können

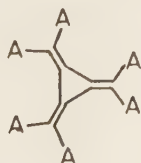


14



15

kristalline Radikale ferromagnetische Eigenschaften haben. Iwamura untersuchte "high-spin"-Polycarbene²³ bei tiefer Temperatur und zeigte, daß diese Systeme Modelle für eindimensionale Ferromagneten sind. McConnells Theorie, die zunächst für Neutralradikale entwickelt worden ist, läßt sich nach Breslow auch auf ionische Triplettssysteme übertragen²⁰. Breslow untersuchte die Komplexe aus Donormolekülen wie dem "wheel" 14, das als Dikation 15 einen Triplettgrundzustand aufweist, und Acceptormolekülen wie den Radialenen 16. Diese Komplexe zeigen im Festzu-



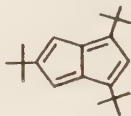
16

stand eine antiferromagnetische Wechselwirkung²⁴. Da aber keine Einkristalle zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften hergestellt werden konnten, steht eine letztendliche Aussage über die Richtigkeit dieses Modells noch aus.

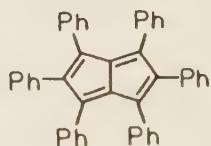
Wie lassen sich Cyclopentadienyl-Kationen stabilisieren? Als erstes bietet sich Stabilisierung durch sperrige Reste an. Beim Cyclobutadien und Pentalen wurde diese Stabilisierungsmethode erfolgreich genutzt. Das Cyclobutadien 17²⁵ und die Pentalene 18²⁶ und 19²⁷ sind kristalline Verbindungen.



17

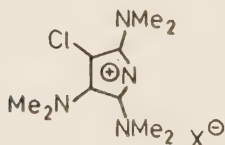


18

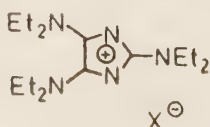


19

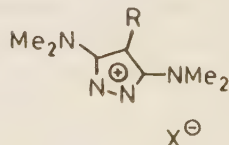
Gompper und Mitarbeitern gelang die Herstellung der Mono- und Diazacyclopentadienylium-Salze 20²⁸, 21²⁹ und 22³⁰. Die Stabi-



20



21

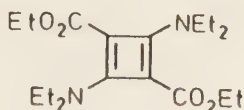


22

R = H, SMe, Ph

lisierung dieser Verbindungen erfolgt einerseits wie bei 15 durch die Donorwirkung der Dialkylaminogruppen. Andererseits wird durch den Einbau von Ring-Stickstoffatomen (sie sind Aczeptoren, z.B. entspricht Pyridin dem Nitrobenzol) die Entar-

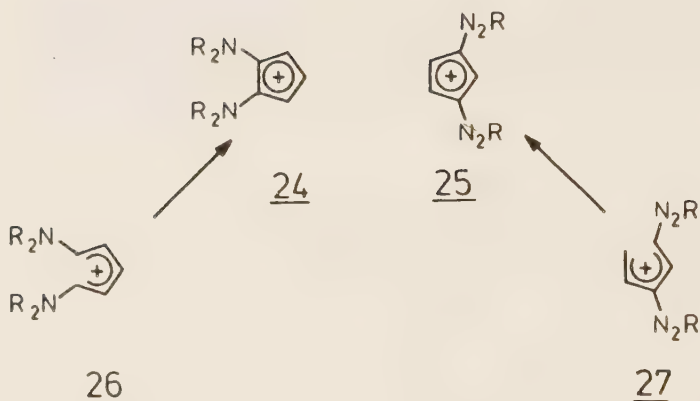
tung der Grenzorbitale des Cyclopentadienyl-Kations aufgehoben. Die Stabilisierung des Cyclobutadiens durch Donor-Acceptor-Substitution wie in 23 beruht ebenfalls im wesentlichen auf der



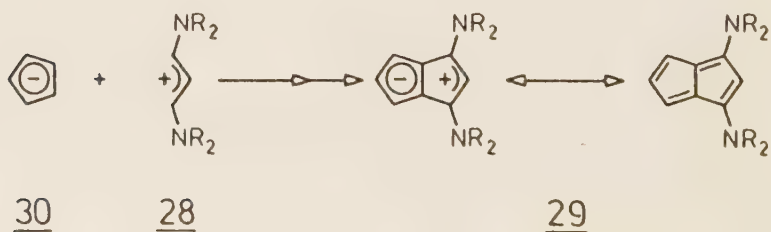
23

Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale^{31,32}.

Wie die im Vergleich zu anderen Cyclopentadienylum-Salzen schon relativ große Stabilität von 13b zeigt, sollte man, wenn man Dialkylaminogruppen einführt, zu stabilen Cyclopentadienylum-Kationen gelangen. Nimmt man als Modell ein Diaminocyclopentadienylum-Salz, so lassen sich zwei Grenzfälle diskutieren, nämlich die Kationen 24 und 25. 24 läßt sich formal durch 1,5-Verknüpfung des Pentamethinsystems 26 bilden, 25 durch 1,5-Verknüpfung aus 27. Die Pentamethine 26 und 27 sind die stabilsten offenkettigen Vergleichssysteme zur Ermittlung der Dewar-Resonanzenergie. 25 läßt sich auch durch Kopplung einer Ethyleneinheit mit dem Trimethin 28 bilden.



Das 1,3-Diaminopentalen 29³³, das sich formal als Derivat von 25 auffassen läßt, wurde aus 28 und 30 in mehreren Schritten hergestellt.



Schema 1 zeigt die Grenzorbitale der Cyclopentadienyl-Kationen 24 und 25 nach einer HMO-Betrachtung. Der HOMO-LUMO-Abstand (ΔE) ist bei 24 ($\Delta E=0.259 \beta$) kleiner als bei 25 ($\Delta E=0.395 \beta$). Fabian³⁴ berechnete nach einem PPP-Verfahren die längstwelligen Absorptionsmaxima (λ_{max}) für 24 und 25 (siehe Schema 1). Die Aussagen ent-

Schema 1:

Grenzorbitale von 24 und 25 nach HMO

$E(n)$



— 0.166

++ 0.425

0.141 —

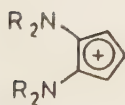
0.536 ++

$$\Delta E = 0.259 n$$

$$\lambda_{\max} = 1128 \text{ nm}$$

$$\Delta E = 0.395 n$$

$$\lambda_{\max} = 628 \text{ nm}$$



24



25

sprechen denen, die nach dem Hückel-Verfahren erhalten werden. Rabinovitz untersuchte eine Reihe polycyclischer Dianionen mit $(4n)\pi$ -Elektronen³⁵ und fand einen Zusammenhang zwischen

den paratropen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale und den berechneten HOMO-LUMO-Abständen (ΔE). Je kleiner ΔE ist, desto größer ist der paratrope Effekt und desto stärker damit der antiaromatische Charakter des jeweiligen Dianions. Diaminocyclopentadienyl-Kationen des Typs 24 zeigen also eine ausgeprägtere Antiaromatizität als 25.

In welcher Weise 24 substituiert werden kann, um ΔE zu verkleinern und trotz fehlender C_3 - oder höherer Symmetrie eventuell sogar zu einem Triplettmolekül zu gelangen, zeigen HMO-Rechnungen für die Modellverbindungen 31, 32, 33 und 34 (siehe Schema 2). ΔE nimmt in der Reihe 25>24>31>34>32>33 ab. Besonders interessant ist, daß beim Übergang von 33 zu 34 die Symmetrie der Grenzorbitale bezüglich σ_x umgekehrt wird. Dies und die kleinen ΔE -Werte deuten darauf hin, daß sich durch entsprechende Substitution Cyclopentadienyl-Kationen synthetisieren lassen sollten, die Triplett-Grundzustände besitzen oder deren Triplettzustände ähnlich wie bei 12 und 13 energetisch nur wenig höher als die Singulett-Grundzustände liegen.

Aufgabe dieser Arbeit war es,

- stabile Cyclopentadienylum-Salze zu synthetisieren,
- ihr Verhalten gegenüber Nucleophilen zu untersuchen,
- zu versuchen, durch geeignete Substitution zu Molekülen mit Triplett-Grundzustand zu gelangen.

Schema 2:

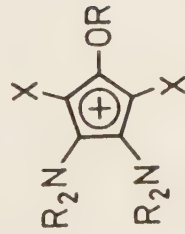
Grenzorbitale von 31, 32, 33 und 34



$$\alpha_X = 3.0$$

$$S \quad \frac{0.054}{-}$$

$$A \quad \frac{0.168}{-}$$



HMO

$R_2N: \alpha = 1.5 \beta$
 $X: \alpha = 3.0 \beta \rightarrow 1.0 \beta$
 $\hat{=}$ steigender
 Donorstärke

$$1.5$$

$$A \quad \frac{-0.034}{-}$$

$$S \quad \frac{0.044}{-}$$

$$2.0$$

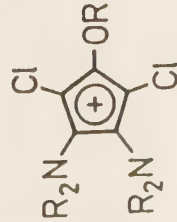
$$S \quad \frac{0.049}{-}$$

$$A \quad \frac{0.057}{-}$$

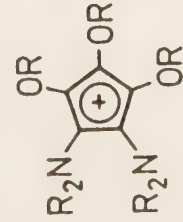
$$2.5$$

$$S \quad \frac{0.052}{-}$$

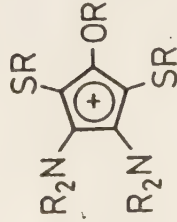
$$A \quad \frac{0.121}{-}$$



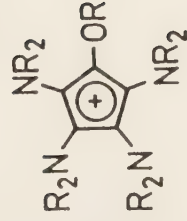
31



32



33



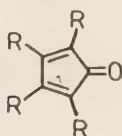
34

B Allgemeiner Teil

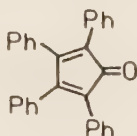
1. Donorsubstituierte Cyclopentadienone

1.1. Allgemeines

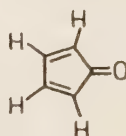
Substituierte Cyclopentadienone 35, vor allem arylsubstituierte, sind eine gut untersuchte Stoffklasse³⁷. Sie reagieren als Dienophile und als Diene in Diels-Alder-Reaktionen. Tetraphenylcyclopentadienon (36) (Tetracyclon) wurde schon 1904 beobachtet³⁸,



35

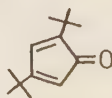


36



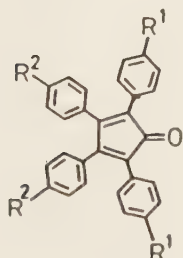
37

jedoch als unerwünschtes farbiges Nebenprodukt verworfen³⁹. Der Grundkörper 37 ist äußerst reaktiv und dimerisiert schon bei 50 K⁴⁰. Erst 1985 konnte in einer Argonmatrix bei 10 K sein Elektronen- und Schwingungsspektrum aufgenommen werden⁴⁰. Wie beim Cyclobutadien 17 und den Pentalenen 18 und 19 wird 37 durch sperrige Reste stabilisiert; Garbisch⁴¹ isolierte 38 als niedrigschmelzende gelbe Substanz. 38 dimerisiert bei Raumtemperatur



38

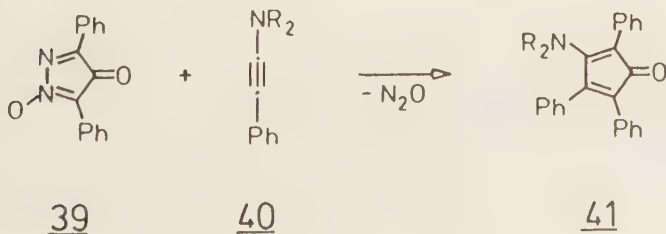
binnen zweier Tage vollständig. In der Reihe der Tetra-arylcyclopentadienone sind einige mit Donorgruppen in p-Stellung bekannt^{42,43}. Hier sei nochmals auf die Arbeiten von Broser und



- a $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$
- b $R^1 = \text{NMe}_2, R^2 = \text{H}$
- c $R^1 = R^2 = \text{OMe}$
- d $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{NMe}_2$

36

Kurreck¹⁹ verwiesen, die 36a-d mit Phenyllithium zu den Carbinolen und diese zu den Cyclopentadienyl-Kationen 13 umsetzten. Die ersten Amino-cyclopentadienone wurden erst 1976 hergestellt. Freeman⁴⁴ erhielt durch Cycloaddition von 39 mit dem Ynamin 40 3-Dialkylamino-cyclopentadienone 41.

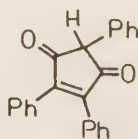


Statt 39 setzte Eicher⁴⁵ Diarylcyclopropenone 42 mit 40 zu 43 um.



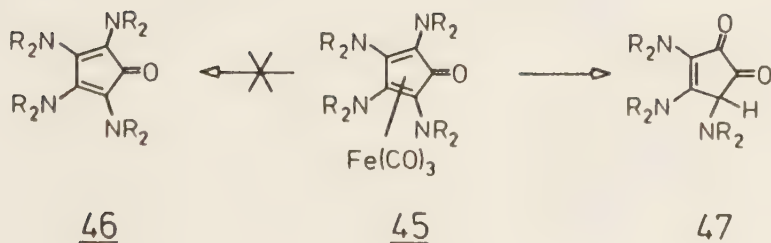
Ar = p-Methoxy-phenyl
 = p-Tolyl

Als Strukturbeweis für 41 und 43 diente jeweils die saure Hydrolyse zum Triphenylcyclopenten-1,3-dion (44); 44 wurde bei früheren Reaktionen von 42 und 40 und anschließender säulenchromato-

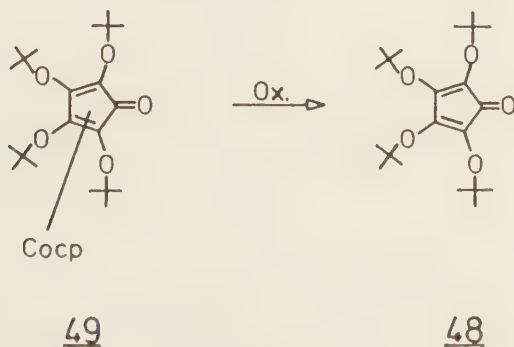


44

graphischer Aufarbeitung mit Kieselgel isoliert⁴⁶. In Hinblick auf stabile Cyclopentadienyl-Kationen sind Cyclopentadienone mit mehreren Donorgruppen von größtem Interesse²⁰. Aus Diaminoacetylenen und Eisenpentacarbonyl erhielt Breslow den Eisenkomplex 45⁴⁷. Bei dessen oxidativer Spaltung wurde aber nicht 46, sondern das Hydrolyseprodukt 47 isoliert.

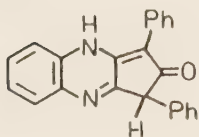


Tetra-tert-butoxy-cyclopentadienon (48) lässt sich durch elektrochemische Oxidation des Kobaltkomplexes 49 erzeugen⁴⁸. 49 erhält

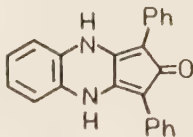


man ähnlich wie 45 aus Di-tert-butoxy-acetylen und einem Kobaltcarbonyl⁴⁹. Erst kürzlich konnte 46 durch Umsetzung von Diaminoacetylen mit Kohlenmonoxid im Bombenrohr als schwarzer Festkörper isoliert werden⁵⁰. 46 ist äußerst empfindlich und nur über Folgeprodukte zu charakterisieren.

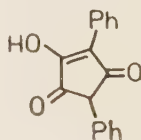
Das Cyclopentenonderivat 50^{51,52} kann, betrachtet man die tautomere Form 50A, als zweifach donorsubstituiertes Cyclopentadienon aufgefaßt werden. 50 erhält man durch Umsetzung von o-Phenylen-diamin mit 3,5-Diphenyl-1,2,4-cyclopentantrion (51).



50

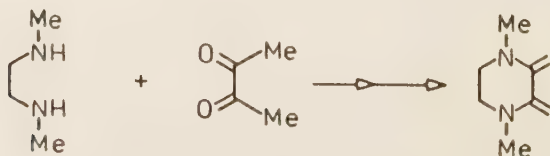


50A



51

In der Literatur sind weitere Reaktionen von 1,2-Diaminen mit 1,2-Dicarbonylverbindungen beschrieben^{53,54}. Aus 52 und Diacetyl (53) entsteht in zwei Stufen das doppelte Enamin 54⁵⁵. Das

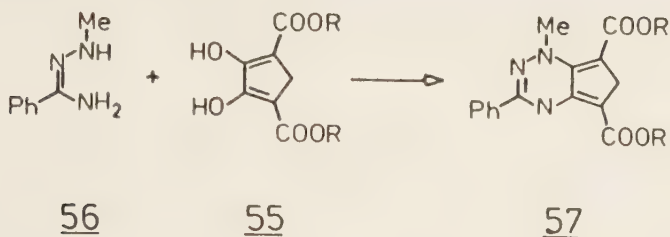


52

53

54

Cyclopentandion 55 reagiert in ähnlicher Weise mit dem Amidrazon 56 zu 57⁵⁶.

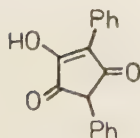


Es besteht somit eine gute Chance, durch Umsetzung von z.B. 51 mit 52 zu neuen donorsubstituierten Cyclopentadienonen zu gelangen.

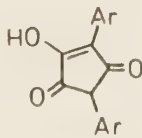
1.2. Cyclopentan-1,2,4-trione

1.2.1. Literaturübersicht

Cyclopentantrione sind durch Kondensation von Acetonderivaten mit Oxalester gut zugänglich^{57,58}. 51 wurde nach dieser Methode schon 1895 von Claisen⁵⁹ hergestellt. In jüngster Zeit wurden weitere 3,5-Diaryl-cyclopentantrione 58^{60,61} in Hinblick auf



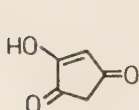
51



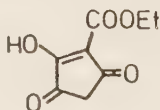
58

- a Ar= 4-Methoxyphenyl
- b Ar= 4-Chlorphenyl
- c Ar= β -Naphthyl

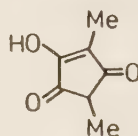
ihre anticoagulative Wirkung hin näher untersucht. Den Grundkörper 59 erhält man durch Verseifung von 60 und nachfolgende Decarboxylierung der Carbonsäure (60 wird in der Literatur⁶² fälschlicherweise als Cyclopentan-1,2,4-trion-3,5-dicarbonsäurediethylester beschrieben). Wie 59 läßt sich auch 61 nicht aus



59



60



61

Aceton bzw. 3-Pentanon herstellen⁶³. 61 erhält man aus 2-Methyl-3-oxo-pentancarbonsäureester und Oxalester mit Kaliummethylat.

Die Cyclopentantrione liegen in Substanz und in Lösung in der Monoenolform vor⁶¹, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert ist.

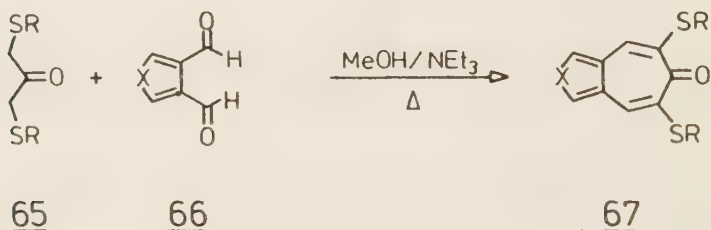
1.2.2. Neue 3,5-disubstituierte Cyclopentan-1,2,4-trione

1.2.2.1. Cyclopentan-1,2,4-trion-3,5-dicarbonsäurediethylester (64)

Wie schon unter 1.2.1. erwähnt, lassen sich Acetonderivate zu Cyclopentantrionen umsetzen. Aus Acetondicarbonsäurediethylester (62) und Diethyloxalat (63) erhält man mit Kalium-terbutylat als Base nach wasserfreier Aufarbeitung 64 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1). Bei Aufarbeitung mit wäßriger

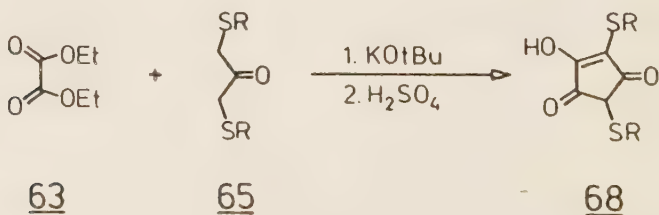
1.2.2.2. 3,5-Dimercapto-cyclopentan-1,2,4-trione 68

1,3-Dimercaptoacetone 65⁶⁵ reagieren als CH-acide Verbindungen leicht mit Elektrophilen; Seitz erhielt aus den Dialdehyden 66



X=O, NH, S, -CH=CH-

und 65 die Tropolonderivate 67⁶⁶. Dimercaptoacetone 65 setzen sich mit 63 unter basischen Bedingungen zu den Cyclopentantri-



a R= Me
b R= Et
c R= Ph

onen 68 um (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2). Die besten Ausbeuten erzielt man mit Kalium-tert-butylat als Base und Ether oder einem Ether-Dimethoxyethan (DME)-Gemisch als Lösungsmittel.

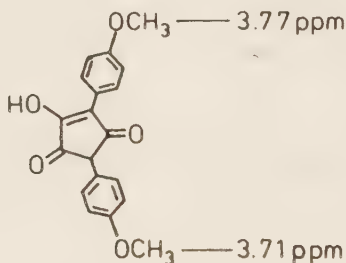
Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 68a-c

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>68a</u>	2.03 s; 3H, SCH_3 2.60 s; 3H, SCH_3 3.74 s; 1H, CH	1738 1680 1618	225 (s, 4.19) 250 (4.28) 338 (4.38) (CH_3CN) 255 (3.92) 349 (4.05) (CHCl_3)
<u>68b</u>	1.26 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, SCH_2CH_3 1.37 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, SCH_2CH_3 2.73 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, SCH_2CH_3 3.30 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, SCH_2CH_3 3.78 s; 1H, CH	1735 1668 1617	250 (3.88) 338 (3.97) (CH_3CN) 255 (3.96) 349 (4.07) (CHCl_3)
<u>68c</u>	3.84 s; 1H, CH 7.10 mc; 10H, Ar.-H	1736 1674 1612	247 (4.10) 340 (3.56) (CH_2Cl_2)

1.2.2.3. Diskussion der spektroskopischen Daten

$^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten belegen eindeutig die Monoenolform der Cyclopentantrione. Die Methylenprotonen der Estergruppen in 64 erscheinen als zwei Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In 68b geben die Methylen- und Methylprotonen der Ethylmercaptogruppen Anlaß zu jeweils zwei Signalen. Auch in den Protonenspektren von 68a und

58a^{60,61} finden sich je zwei Singulettts, die den Methylprotonen zugeordnet werden müssen. Im IR-Spektrum von 58a zeigen sich



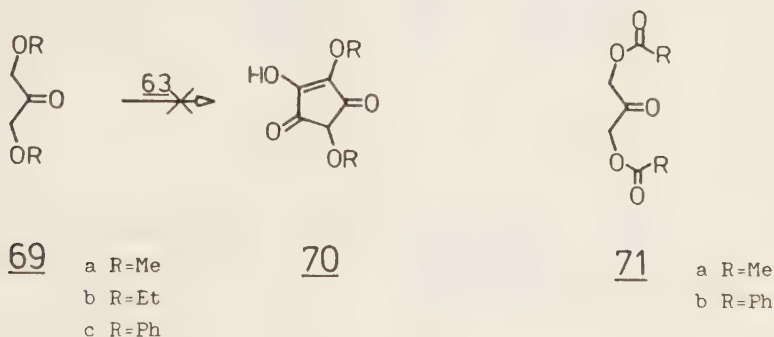
58a

zwei Banden im Carbonylbereich (1735 cm^{-1} und 1670 cm^{-1})⁶¹; ähnliches trifft für 64 und 68 zu. Die Bande bei ca. 1735 cm^{-1} muß der vinylogenen Carbonsäure, die bei ca. 1670 cm^{-1} der konjugierten Carbonylfunktion zugeordnet werden⁶⁷.

1.2.2.4. Weitere Versuche zur Synthese 3,5-disubstituierter Cyclopentan-1,2,4-trione

Um die Sauerstoffanaloga von 68 herzustellen, wurden die Umsetzungen von 1,3-Dialkoxyaceton 69a,b^{68,69} und 1,3-Diphenoxyaceton 69c⁷⁰ mit Oxalester untersucht. 69 kondensiert unter der Einwirkung von Morpholin mit sich selbst⁷¹; auch deutet der Enolisierungsgrad von 6.2 %⁶⁸ auf eine relativ hohe Acidität von 69 hin. Mit verschiedenen Basen (Triethylamin, Alkoholate,

Natriumhydrid) in verschiedenen Lösungsmitteln wurde erfolglos versucht, die Cyclopentantrione 70 aus 69 und Oxalester 63 her-



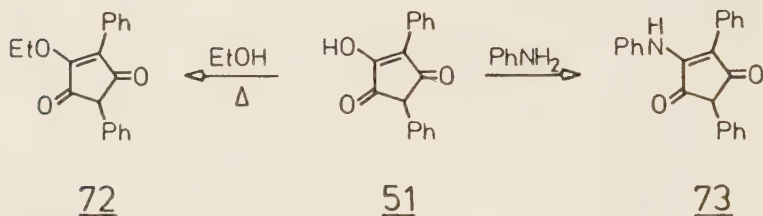
zustellen. Auch die Umsetzung von 1,3-Diacetoxyaceton 71a oder Dibenzoyloxyaceton 71b mit Oxalester führten zu keinem Erfolg.

1.3. Synthese donorsubstituierter Cyclopentadienone

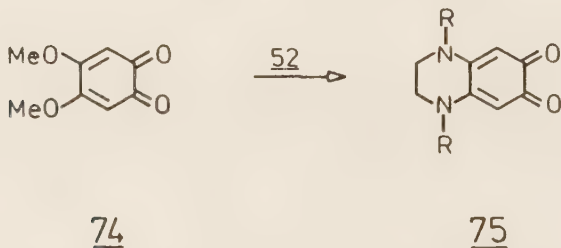
1.3.1. Umsetzungen von Cyclopentan-1,2,4-trionen mit N,N'-disubstituierten Ethylendiaminen

Wie schon unter 1.1. beschrieben, reagieren 1,2-Dicarbonylverbindungen mit Ethylendiaminen zu doppelten Enaminen^{53,54}. Cyclopentantrione sind vinylenhomologe Carbonsäuren (siehe 1.2.2.3.). Dementsprechend erhält man z.B. bei der Umsetzung von 51 mit

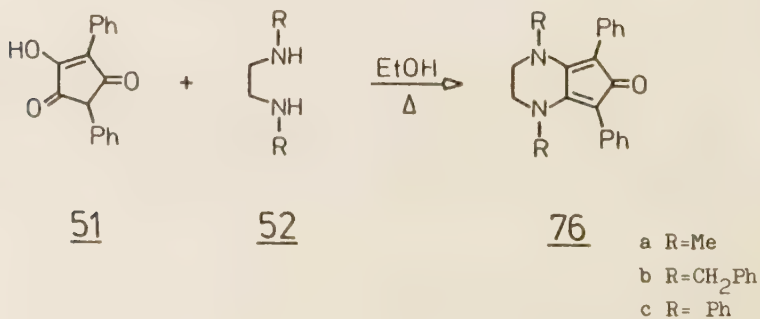
Ethanol den vinylogenen Ester 72⁷², mit Anilin das vinyloge



Amid 73⁵⁹. Dimethoxychinon 74, ein doppelter vinylenhomologer Ester, reagiert schon bei Raumtemperatur mit Ethylendiaminen 52



zu 75⁷³. Aus Cyclopentantrion 51 und 52 lassen sich durch Erhitzen in Ethanol die Cyclopentadienone 76 in sehr guten Ausbeu-

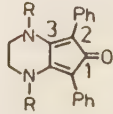


ten herstellen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 3). Die Cyclopentadienone 76 fallen als rot bis rotviolette Festkörper an und sind gegen Licht, Luft und Wasser stabil. 76c ist in allen Lösungsmitteln schwerlöslich; es konnte kein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Tabelle 3: Spektroskopische Daten von 76a-c

Verb.	^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>76a</u>	2.77 s; 6H, NCH_3 3.24 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.16 s; 10H, Ar.-H	1667 1611 1595	304 (4.45) 511 (2.71) (C_6H_6) 305 (4.49) 515 (2.52) (CH_2Cl_2) 304 (4.45) 518 (2.59) (EtOH)
<u>76b</u>	3.13 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.35 s; 4H, NCH_2Ph 7.20 mc; 20H, Ar.-H	1655 1591	309 (4.48) 520 (2.67) (CHCl_3) 308 (4.49) 505 (2.66) (CH_3CN)
<u>76c</u>		1660 1607 1591	285 320 (s) 528 (CHCl_3 , qual.)

Fortsetzung Tabelle 3

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	
<u>76a</u>	41.98 q; NCH_3 49.79 t; NCH_2 98.59 s; C-2 125.21 d; C-Ar.^a 127.12 d; C-Ar.^a 130.97 d; C-Ar.^a 133.76 s; $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar.}$ 150.87 s; C-3 195.00 s; C-1	
<u>76b</u>	46.77 t; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 55.79 t; NCH_2Ph 99.08 s; C-2 125.79 d; C-Ar.^a 127.49 d; C-Ar.^a 127.61 d; C-Ar.^a 128.64 d; C-Ar.^a 130.94 d; C-Ar.^a 133.67 s; C-Ar.^a 136.09 s; C-Ar.^a 150.60 s; C-3 195.33 s; C-1	
	^a Zuordnung nicht gesichert 	

Donorsubstituierte Cyclopentadienone mit einem Proton am Fünfring sind noch nicht beschrieben. Analog zur Synthese von 76 sollten sie aus Cyclopentantrionen 77⁵⁸ oder 78⁵⁷ und Ethylen-diamin 52 zugänglich sein. 79 läßt sich auf diese Weise herstellen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4); es fällt aus Methylenchlorid/Ether als rotbraunes Pulver an, das sich bei weiteren Reinigungsversuchen zersetzt. Bei Umsetzungen von 77 mit

mit 52 färbten sich die Reaktionslösungen rotviolett; das gewünschte Produkt 80 konnte nicht isoliert werden.

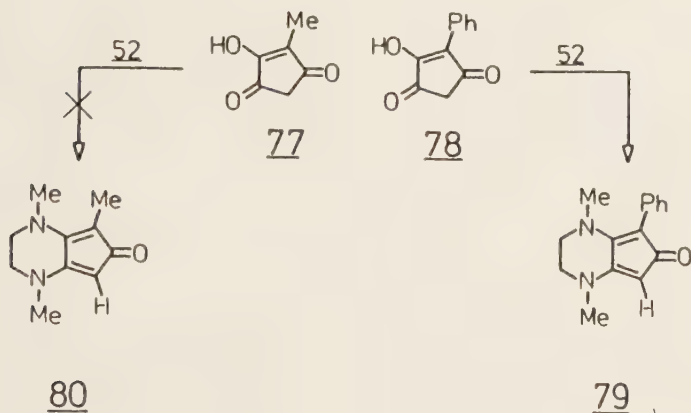
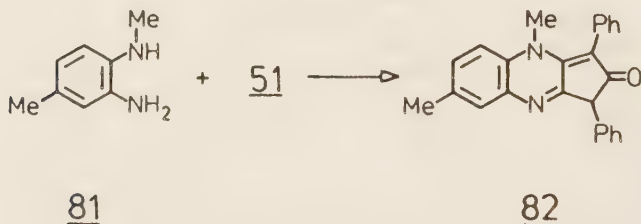


Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 79

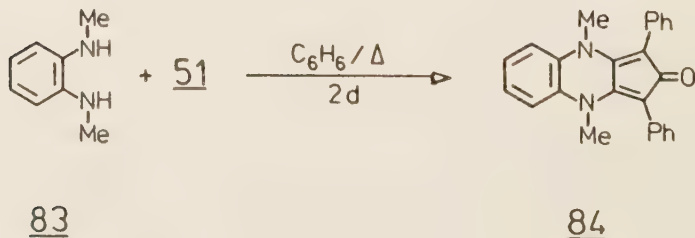
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
2.67 s; 3H, NCH_3	1654	296 (4.39)
2.88 s; 3H, NCH_3	1608	496 (s, 2.75)
3.28 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	1588	
4.28 s; 1H, CH		
7.17 s; 5H, Ar.-H		

In Kapitel 1.1. wurde schon die Herstellung des Chinoxalinderivats 50^{51,52} erwähnt; Hall und Turner setzten auch N-Methyl-o-phenyldiamin 81 mit Cyclopentantrion 51 zu 82 um. Von Verbin-



dungen des Typs 50 und 82 wurde Anti-Malariawirkung erwartet, was sich aber nicht bestätigte.

Mit N,N'-Dimethyl-o-phenyldiamin (83)^{74,75} reagiert 51, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Cyclopentadienon 84 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 5). Die schlechte Ausbeute an 84,

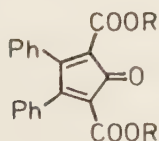


verglichen mit der an 76 ist wohl darauf zurückzuführen, daß 83 schwächer nucleophil ist als 52^{76,77}.

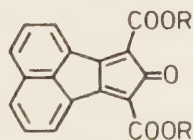
Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 84

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
3.45 s; 6H, NCH_3	1641	283 (s, 4.40)
7.04 s; 5H, Ar.-H	1610	298 (4.43)
7.13 s; 9H, Ar.-H	1593	374 (s, 4.07)
		391 (4.22)
		408 (s, 4.14)

Cyclopentadienone 85⁷⁸ und 86⁷⁹ sind vor allem sehr reaktive Dienkomponenten in Diels-Alder- Reaktionen mit inversen Elektro-

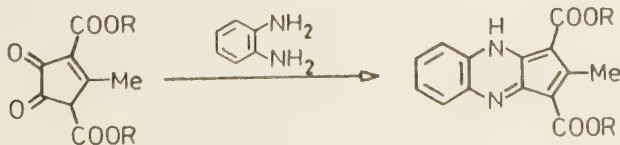


85



86

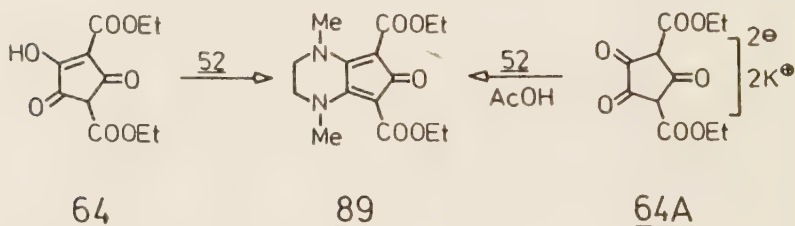
nenbedarf⁷⁸. Cyclopentendion-dicarbonsäureester 87 kondensiert mit o-Phenylendiamin zu 88⁸⁰. Nach ähnlichem Muster reagiert



87

88

auch Cyclopentantrion 64 mit Ethylendiamin 52 zum Cyclopentadienon 89 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6). 89 erhält man



als leuchtend orange Nadeln. Präparativ einfacher ist die Umsetzung des direkt aus der Kondensation von Acetondicarbonester 62 und Oxalester 63 gewonnenen Dikaliumsalzes 64A mit 52 in Eisessig-Ethanol.

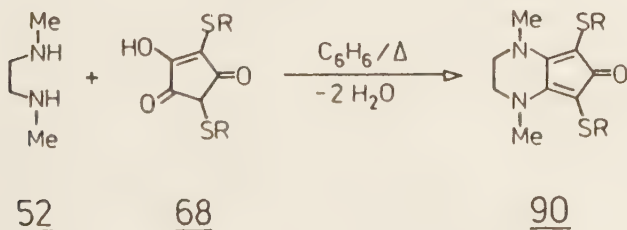
Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 89

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
1.32 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3	1691	224 (4.21)
3.23 s; 6H, NCH_3	1661	254 (4.25)
3.53 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	1635	308 (4.34)
4.21 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3	1602	466 (2.62)
		(CHCl_3)
		255 (4.28)
		305 (4.33)
		455 (2.67)
		(CH_3CN)

Fortsetzung Tabelle 6

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]			
14.48	q; OCH_2CH_3	92.23	s; C-2
43.16	q; NCH_3	156.58	s; C-3
49.22	t; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	163.68	s; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
59.91	t; OCH_2CH_3	187.00	s; C-1

Mercaptosubstituierte Cyclopentadienone sind bisher nicht bekannt; durch Erhitzen der Cyclopentantrione 68 mit Ethylendiamin 52 in Benzol am Wasserabscheider sind die Diamino-bismercapto-cyclopentadienone 90 auf einfache Weise in guten Ausbeuten zugänglich (spektroskopische Daten siehe Tabelle 7). Die Verbin-

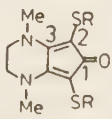


dungen 90 liegen als rote Feststoffe vor; sie sind im Gegensatz zum Tetrakisaminocyclopentadienon 46 sehr stabil.

Tabelle 7: Spektroskopische Daten von 90a-c

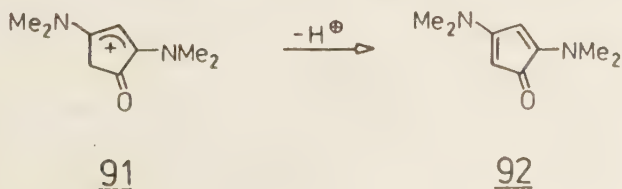
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>90a</u>	2.20 s; 6H, SCH_3 3.39 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.60 s; 6H, NCH_3	1605 (w) 1576 (s)	305 (4.19) 383 (2.95) 399 (2.94) 458 (2.69) (CH_3CN) 304 370 (s) 401 (s) 466 (CHCl_3)qual.
<u>90b</u>	1.17 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, SCH_2CH_3 2.56 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, SCH_2CH_3 3.35 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.55 s; 6H, NCH_3	1585	303 (4.22) 380 (s, 2.85) 400 (s, 2.73) 489 (2.35) (CHCl_3)
<u>90c</u>	3.36 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.47 s; 6H, NCH_3 7.12 mc; 10H, Ar.-H	1581	304 (4.32) 478 (2.49) (CHCl_3)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>90a</u>	21.26 q; SCH_3 41.19 q; NCH_3 49.98 t; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	89.72 s; C-2 154.54 s; C-3 192.85 s; C-1	

Fortsetzung Tabelle 7

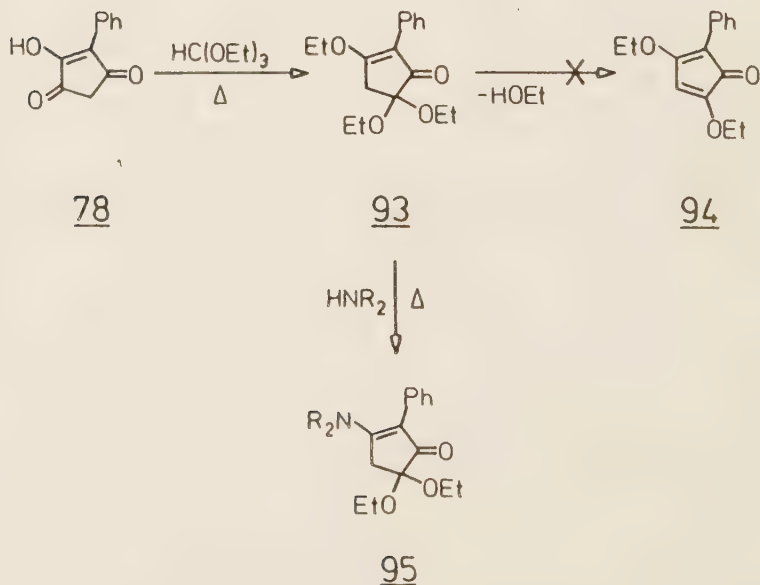
Verb.	$^{13}\text{C-NMR (CDCl}_3\text{)}$ δ [ppm]			
<u>90b</u>	14.54	q; SCH_2CH_3	87.54	s; C-2
	30.90	t; SCH_2CH_3	155.29	s; C-3
	41.19	q; NCH_3	193.43	s; C-1
	49.98	t; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$		
<u>90c</u>	40.89	q; NCH_3	128.73	d; C-Ar. ^a
	49.89	t; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	141.15	s; C _{ipso} -Ar. ^a
	86.13	s; C-2	156.47	s; C-3
	124.70	d; C-Ar. ^a	189.68	s; C-1
	125.88	d; C-Ar. ^a		
	^a Zuordnung nicht gesichert 			

1.3.2. Versuche mit 3-Amino-5,5-diethoxy-cyclopent-2-en-1-on 93

Junius²⁸ weist auf einen interessanten Weg zu donorsubstituierten Cyclopentadienonen hin, nämlich die Deprotonierung des cyclischen Vinamidinium-Salzes 91⁸¹ zu 92. Für 92 finden sich Hin-



weise im Massen- und im UV/VIS-Spektrum; 92 konnte jedoch nicht isoliert werden, es zersetzt sich z.B. an Luft. Das Fehlschlagen bei der Reinigung oder Herstellung von 79 bzw. 80 deuten darauf hin, daß Cyclopentadienone wie 92 noch zumindest durch einen Phenylsubstituenten stabilisiert werden müssen. Ein Ausgangssystem, das diese Bedingungen erfüllt, stellte M. Vandewalle her. Durch Umsetzung des Cyclopentantrions 78 mit Orthoester erhielt er Cyclopentenon 93⁸². Durch Ketalspaltung zum Enolether⁸³⁻⁸⁸



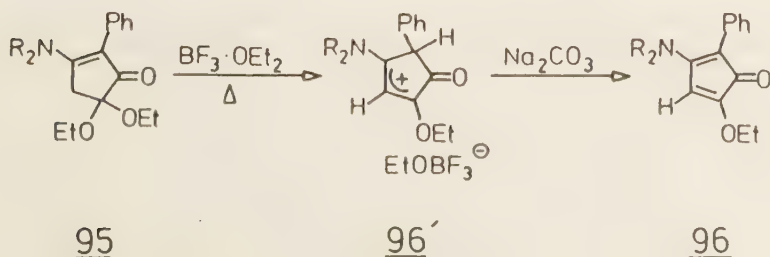
erhielte man das Cyclopentadienon 94. Sämtliche Versuche, Ethanol aus 93 abzuspalten, schlugen jedoch fehl.

Mit sekundären Aminen läßt sich 93 in die vinylogenen Amide 95 umwandeln⁷² (spektroskopische Daten siehe Tabelle 8). Aus 95 kann

Tabelle 8: Spektroskopische Daten von 95a,b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>95a</u>	1.16 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.50 mc; 6H, NCH_2CH_2 2.76 s; 2H, CH_2 3.13 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.73 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3 7.10 s; 5H, Ar.-H	1670 1600 1550	296 (4.12)
<u>95b</u>	1.20 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.53 mc; 4H, NCH_2CH_2 2.79 s; 2H, CH_2 3.19 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.77 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3 7.20 s; 5H, Ar.-H	1670 1603 1567	295 (4.13)

man nun Ethanol abspalten; durch Erhitzen von 95 mit Bortri-
fluorid-Etherat⁸⁸ und nachfolgender basischer Aufarbeitung er-
hält man die Cyclopentadienone 96 (spektroskopische Daten siehe
Tabelle 9). Vermutlich bildet sich im ersten Schritt durch Ab-
spaltung von Alkoholat und anschließende Prototropie 96', ein



Vinamidiniumsalz vom Typ 91. Die Cyclopentadienone 96 fallen als violette Festkörper an. Beim Aufbewahren bei Raumtemperatur zersetzen sie sich langsam, beim Erwärmen in Lösung (z.B. beim Umkristallisieren) sehr rasch. 96a konnte durch Eindunsten seiner etherischen Lösung gereinigt werden; von 96b erhielt man nur ein ^1H -NMR-Spektrum.

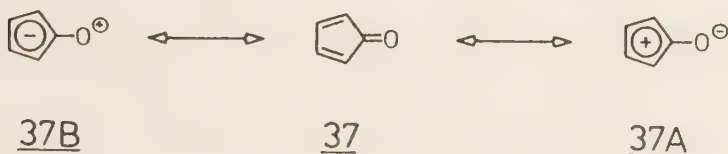
Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 96a,b

Verb.	^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>96a</u>	1.41 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 1.60 mc; 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 3.36 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.98 q; $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 5.20 s; 1H, CH 7.09 mc; 5H, Ar.-H	1666 1633	289 (4.32) 343 (s, 3.09) 522 (3.19)
<u>96b</u>	1.40 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 1.83 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.39 mc; (breit) 4H, NCH_2CH_2 3.97 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 5.16 s; 1H, CH 7.09 mc; 5H, Ar.-H		

1.4. Diskussion der spektroskopischen Daten der Cyclopentadienone 76, 79, 84, 89, 90 und 96

1.4.1. IR-Spektren

Von großem theoretischen Interesse ist die Frage, ob im Cyclopentadienon (37) die Grenzstrukturen 37A oder 37B von Bedeutung



sind. Die Lage der Carbonylbanden (1727 cm^{-1} , 1724 cm^{-1}) zeigt, daß keine der Grenzstrukturen von Gewicht ist. Alles deutet auf eine normale α,β -ungesättigte Carbonylverbindung hin⁴⁰. Für 38 und Tetracyclon 36 gilt gleiches (siehe Tabelle 10). Die aminosubstituierten Cyclopentadienone 76, 89 und 90 weisen eine deutliche Verschiebung der Carbonylfrequenz zu kleineren Wellenzahlen hin auf (siehe Tabelle 10); die Grenzstruktur 76A gewinnt merklich an Gewicht. Analoges gilt für 96a. Der Einfluß des Donors wird in der Reihe 97⁷², 98⁴⁵ und 41⁴⁵ besonders deutlich

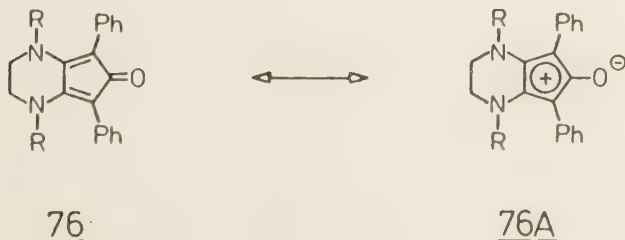
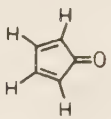
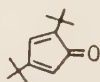
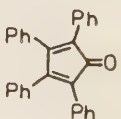
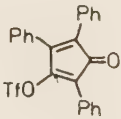
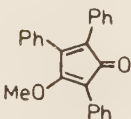
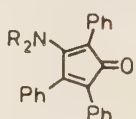
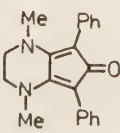
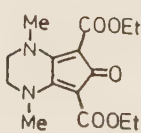
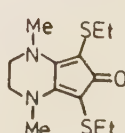
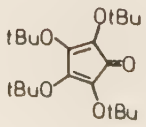
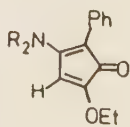
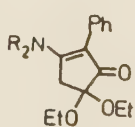
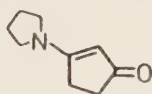


Tabelle 10: Carbonylfrequenzen verschiedener Cyclopentadienone ($\nu_{C=O}$ [cm^{-1}])

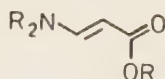
 <u>37</u>⁴⁰ 1727, 1724	 <u>38</u>⁴¹ 1705	 <u>37</u>³⁷ 1705
 <u>97</u>⁷² 1724	 <u>98</u>⁴⁵ 1690	 <u>41</u>⁴⁵ 1670
 <u>76a</u> 1667	 <u>89</u> 1691, 1661	 <u>90b</u> 1585
 <u>48</u>⁴⁸ 1730, 1665	 <u>96a</u> 1666	 <u>95a</u> 1670

(vgl. Tabelle 10). Mit steigender Donorstärke ($\text{TfO} < \text{MeO} < \text{R}_2\text{N}$) wird die Carbonylfrequenz zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Carbonylschwingungen von 76, 79 und 84 (siehe Tabelle 3, 4, 5) liegen im Bereich der von cyclischen Enaminoketonen 99⁸⁹ ($\nu_{\text{C=O}} = 1646 \text{ cm}^{-1}$). Beim Übergang von 95a zu 96a findet man nur



99

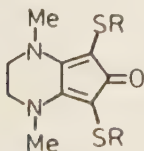
$$\nu_{\text{C=O}} = 1646 \text{ cm}^{-1}$$



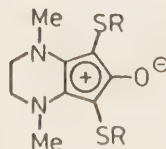
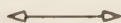
100

$$\nu_{\text{C=O}} = 1683\text{--}1693 \text{ cm}^{-1}$$

eine Differenz der Carbonylfrequenzen von vier Wellenzahlen (Tabelle 10). 89 zeigt zwei Absorptionen im Carbonylbereich (1691 , 1661 cm^{-1}). Nimmt man die Lagen der CO-Banden in 99 und 100⁹⁰ zum Vergleich, so dürfte die Bande bei 1691 cm^{-1} der Ester-CO-Gruppe, die bei 1661 cm^{-1} der Keton-CO-Gruppe zuzuordnen sein. Die Carbonylbanden der mercaptosubstituierten Cyclopentadienone 90 sind zu deutlich kleineren Wellenzahlen verschoben (siehe Tabelle 7). Die Grenzstruktur 90A hat also infolge der kombinierten Donorwirkung der Amino- und Mercaptogruppen ein besonders großes Gewicht.



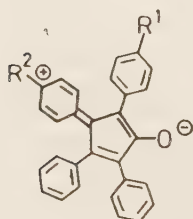
90



90A

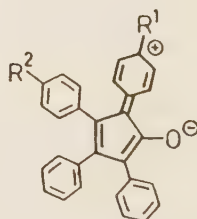
1.4.2. Elektronenspektren

Cyclopentadienone weisen im Elektronenspektrum normalerweise zwei Absorptionsmaxima auf, ein Maximum bei kleiner Wellenlänge mit großem Extinktionskoeffizienten und eines bei großer Wellenlänge mit kleinem Extinktionskoeffizienten (siehe Tabelle 11). Auffallend ist, daß sich bei den Verbindungen 41, 76, 79 und 96 (siehe Tabelle 11, 3) das längstwellige Absorptionsmaximum nur geringfügig verändert. Becker und Mitarbeiter⁹¹ untersuchten substituierte Tetracyclone 36. Sie fanden, daß bei Variation des Substituenten R^1 nur das längstwellige Absorptionsmaximum beeinflußt wird, bei Variation von R^2 nur das Maximum bei kleinerer



A

36

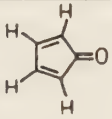
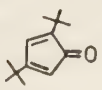
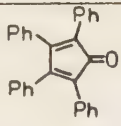
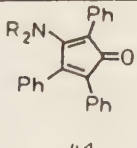
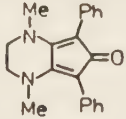
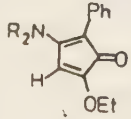
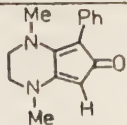
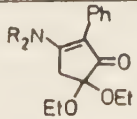
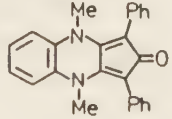
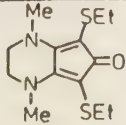
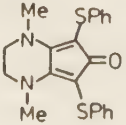
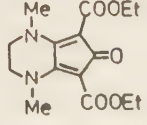


B

Wellenlänge. Demzufolge ordneten sie den Absorptionsmaxima die Konjugationswege A und B zu. Analog entspricht in 76, 79 und 96 das längstwellige Maximum dem des Tetracyclons 36, das kürzerwellige dem eines Enaminoketons wie 95a (siehe Tabelle 11).

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima von α,β -ungesättigten Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen rühren von einem $n-\pi^*$ -Über-

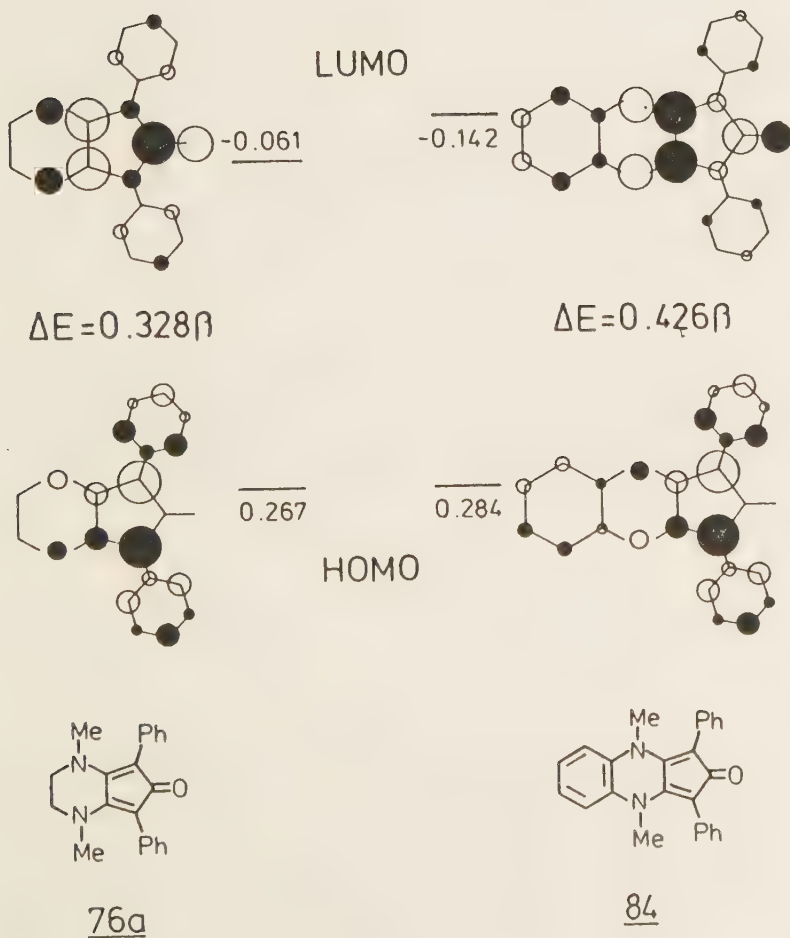
Tabelle 11: UV/VIS-Spektren verschiedener Cyclopentadienone ($\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ))

 <u>37</u> 195, 360	 <u>38</u> 217(3.87), 395(2.36)	 <u>36</u> 342(3.83), 512(3.12)
 <u>41</u> 280(4.29), 525(3.17)	 <u>76a</u> 305(4.49), 515(2.52)	 <u>96a</u> 289(4.32), 522(3.19)
 <u>79</u> 296(4.39), 496(s2.75)	 <u>95a</u> 296(4.12)	 <u>84</u> 283(4.40), 298(4.43) 391(4.22), 408(4.14)
 <u>90b</u> 303(4.22), 380(s2.85) 400(2.73), 489(2.35)	 <u>90c</u> 304(4.32), 478(2.49)	 <u>89</u> 224(4.21), 254(4.25) 308(4.34), 466(2.62)

gang her⁹²⁻⁹⁵. Beim Wechsel von unpolaren zu polaren, protischen Lösungsmitteln weisen $n-\pi^*$ -Übergänge eine hypsochrome Verschiebung, $\pi-\pi^*$ -Übergänge eine bathochrome auf. Für das Cyclopentadienon 38 zeigte Garbisch⁴¹, daß das längstwellige Maximum einem $\pi-\pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist. Bei 76a findet man eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande beim Wechsel von Benzol zu Ethanol, und damit dürfte es sich hier um einen $\pi-\pi^*$ -Übergang handeln. Diese Versuche konnten mit den übrigen Cyclopentadienonen wegen der Unlöslichkeit in Alkoholen nicht durchgeführt werden. Das UV/VIS-Spektrum des Cyclopentadienons 76a unterscheidet sich wesentlich von dem der Verbindung 84 (siehe Tabelle 11). Die hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande von 84 läßt sich mit Hilfe der Grenzorbitale erklären (siehe Abbildung 1). Bei 84 ergibt die Hückel-Rechnung im HOMO zwischen dem anellierten Benzolring und den Stickstoffatomen eine bindende Wechselwirkung, dadurch wird das HOMO im Vergleich zu dem von 76a energetisch abgesenkt. Im LUMO findet man eine antibindende Wechselwirkung, das LUMO wird relativ zu dem von 76a angehoben. Somit hat 84 einen größeren HOMO-LUMO-Abstand als 76a, woraus eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums in 84 resultiert.

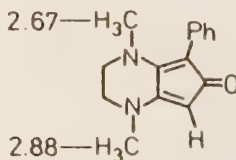
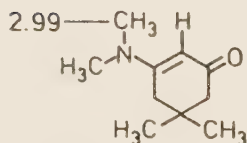
Die längstwelligen Banden werden in der Reihe 89 ($\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$), 90c ($\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$) und 90b ($\lambda_{\max} = 489 \text{ nm}$) bathochrom verschoben. Betrachtet man die Grenzorbitale von 76a (siehe Abbildung 1), so sind die Koeffizienten an den Zentren C-2,5 im HOMO groß, im LUMO dagegen kleiner. Donorreste an C-2,5 sollten daher das HOMO energetisch stärker anheben als Acceptorreste das LUMO absenken. Daraus resultiert, daß ϵ in der Reihe 89 > 90c > 90b kleiner wird und somit das längstwellige Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben wird. 90a ($\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$), dessen längstwellige Bande man im gleichen Bereich wie die von 90b erwartet, fällt allerdings aus dieser Reihe heraus.

Abbildung 1: Grenzorbitale von 76a und 84 (HMO)



1.4.3. ^1H -NMR-Spektren

Das Signal der Methylaminoprotonen in 76a (siehe Tabelle 3) erscheint bei 2.77 ppm, das der Phenylprotonen bei 7.16 ppm als scharfes Singulett, was auf eine orthogonale Stellung bezüglich des Cyclopentadienonenringes hindeutet³⁰. So erscheinen die aromatischen Protonen von substituierten Stilbenen, in denen die Phenylgruppen aus sterischen Gründen aus der Konjugationsebene gedreht sind, im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett⁹⁶. Im Vergleich zu 101⁹⁷ (auf die Vergleichbarkeit von Enaminoketonen und den Cyclopentadienonen wie 76 wurde schon unter 1.4.1. und 1.4.2. hingewiesen) resultiert eine schwache Hochfeldverschiebung des Methylprotonensignals in 76a von -0.2 ppm, die auf den Anisotropieeffekt der Phenylgruppen zurückzuführen ist⁹⁸. In 79 findet



^1H -NMR δ [ppm]

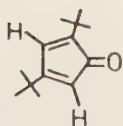
101

79

man zwei Signale der Methylaminoprotonen (siehe Tabelle 4); auch hier beträgt der Anisotropieeffekt rund -0.2 ppm. Das Signal des einzelnen Protons in 79 erscheint bei 4.28 ppm (Tabelle 4). Vergleicht man es mit dem Signal des α -Protons von 38 bei 4.93 ppm, so entspricht die Hochfeldverschiebung derjenigen, die man beob-

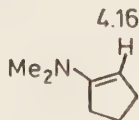
achtet, wenn man von dem Enaminoketon 103 ($\delta = 4.92$ ppm) zu dem Enamin 102 ($\delta = 4.16$ ppm) übergeht. Bei unerwartet hohem Feld er-

6.50



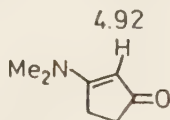
4.93

38⁴¹



4.16

102⁸⁹

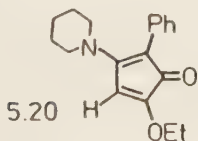


4.92

103⁸⁹

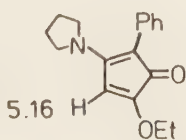
¹H-NMR δ [ppm]

scheint dagegen das Signal des Ringprotons in 96 (siehe Tabelle 9). Es ist gegenüber dem β -Proton in 38 um -1.3 ppm verschoben. Korrigiert man die Verschiebung von 6.50 ppm in 38 noch um den für Enolether charakteristischen Wert von ca. -0.5 ppm⁹⁹



5.20

96a



5.16

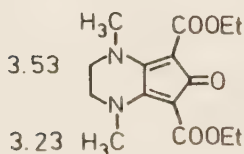
96b

¹H-NMR δ [ppm]

(Vergleich von Enolether- β -H mit Olefin-H), so liegt das Protonensignal in 96 noch um ca. 0.8 ppm bei zu hohem Feld. Diese Ver-

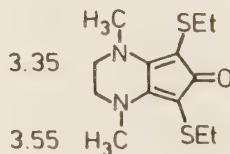
schiebung könnte von einem von Pople und Untch theoretisch vorausgesagten paratropen Ringstrom der Cyclopentadienone⁷ herrühren.

Die Signale der Aminomethyl- und Aminomethylenprotonen von 89 und 90 (siehe Tabelle 6, 7) erscheinen, verglichen mit denen



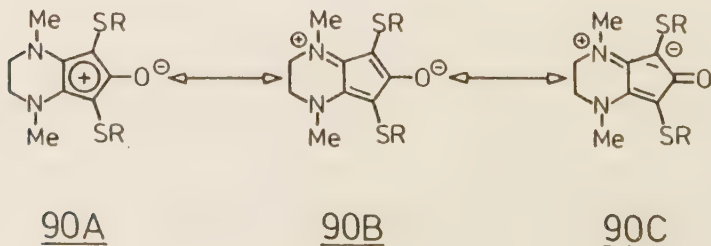
¹H-NMR δ [ppm]

89



90b

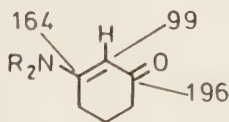
von 76a, bei tieferem Feld. In 89 wird diese Tieffeldverschiebung von dem zusätzlichen -M-Effekt der Estergruppen verursacht. Unter 1.4.1. wurde schon gezeigt, daß die CO-Bande der Estergruppen im IR-Spektrum von 89 bei gleicher Wellenzahl erscheint wie die von Aminoacrylsäureester 100. Bei den Cyclopentadienonen 90 ist der Anteil der Grenzstruktur 90A größer als bei anderen donorsubstituierten Cyclopentadienonen. Die Aminogruppen



bewirken eine besonders gute Stabilisierung der positiven Ladung in 90A, was sich in der Tieffeldverschiebung der Methyl- und Methylenprotonen-Signale niederschlägt.

1.4.4. ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie liefert gute Aussagen über die Ladungsverteilung in Systemen, die sehr ähnlich substituiert sind¹⁰⁰. In der folgenden Diskussion werden nur die Ringkohlenstoffe der Cyclopentadienone betrachtet (siehe Tabelle 12). Die Signale von C-2 der Cyclopentadienone 76, 89 und 90 sind im Vergleich zu denen von 36 und 48 (Tabelle 12) zu hohem Feld verschoben, während die Lage der Signale von C-1 und C-3 derjenigen in 36 und 48 entspricht. Enaminoketone wie 104¹⁰² zeigen die gleiche Al-

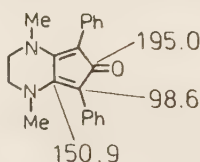
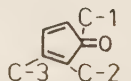
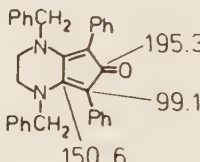
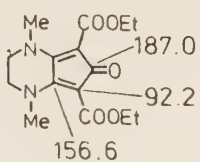
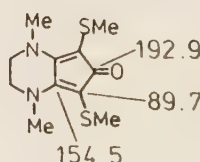
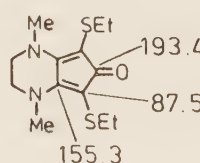
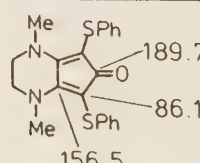
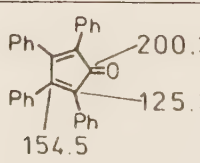
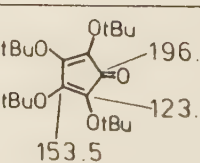


^{13}C -NMR δ [ppm]

104

ternanz der Signallagen wie die aminosubstituierten Cyclopentadienone 76, 89 und 90. Für 76a wurden nach HMO die Partialladungen berechnet (C-1: +0.258, C-2: -0.201, C-3: +0.200). Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Verschiebungen der Sig-

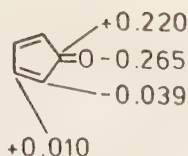
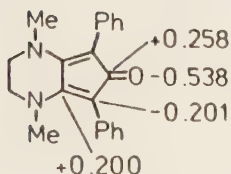
Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten der Cyclopentadienone (6 [ppm])

 195.0 98.6 150.9 <u>76a</u>		 195.3 99.1 150.6 <u>76b</u>
 187.0 92.2 156.6 <u>89</u>	 192.9 89.7 154.5 <u>90a</u>	
 193.4 87.5 155.3 <u>90b</u>	 189.7 86.1 156.5 <u>90c</u>	
 200.3 125.3 154.5 <u>36</u>¹⁰¹	 196.9 123.7 153.5 <u>48</u>⁴⁸	

Partialladungen in Cyclopentadienonen

HMO

CNDO



76a

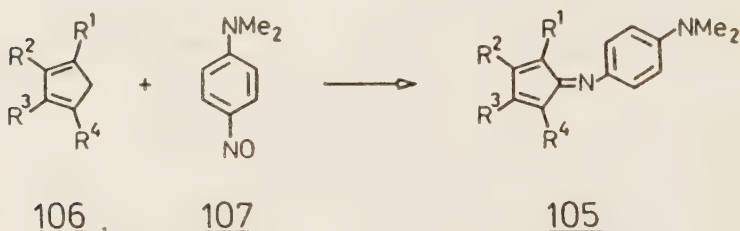
38

nale im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 12). Ein Vergleich der Ladungsverteilung in 76a mit der im Grundkörper 38¹⁰³ zeigt die stärkere Polarisierung der Aminocyclopentadienone 76, 89 und 90. Die Dimercaptocyclopentadienone 90 sind elektronenreicher als 76, die Signale der C-2-Atome sind um 10-12 ppm gegenüber hochfeldverschoben. Andererseits erscheinen die Signale von C-3 bei tieferem Feld (4-6 ppm). Die spektroskopischen Ergebnisse (^1H -, ^{13}C -NMR) werden, was die Zentren 2 und 3 angeht, am besten durch die Grenzstruktur 90C wiedergegeben. Ein großer Teil der positiven Partialladung wird also entsprechend 90B von den Aminogruppen übernommen. Besondere Verhältnisse herrschen an C-1. Estergruppen an C-2,5 sollten Ladungsdichte von C-1 abziehen und hier eine Tieffeldverschiebung verursachen. Es wird aber das Gegenteil beobachtet. Auch die RS-Gruppen an C-2,5 wirken sich anders als erwartet auf die ^{13}C -NMR-Signale von C-1 aus.

2. Donorsubstituierte Cyclopentadienimine

2.1. Allgemeines

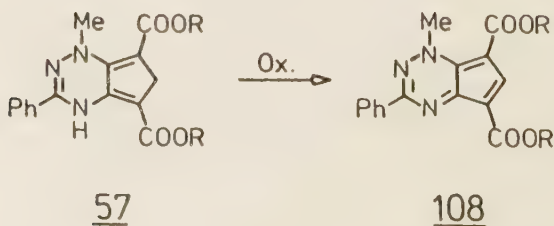
Die Cyclopentadienimine 105 sind Vorstufen für die Synthese von Cyclopentadienonen ¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. 105 erhält man durch Umsetzung der



- a: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ph}$
 b: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}, R^4 = \text{H, Me}$
 c: $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Ph}, R^3 = \text{H}$
 d: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph},$
 $R^4 = \text{p-Methoxyphenyl}$

Cyclopentadiene 106 mit p-Nitroso-dimethylanilin 107; sie fallen als dunkelrote bis violette Kristalle an. Nur ein Beispiel mit einem phenylogenen Donor, Verbindung 105d ¹⁰⁷, ist beschrieben.

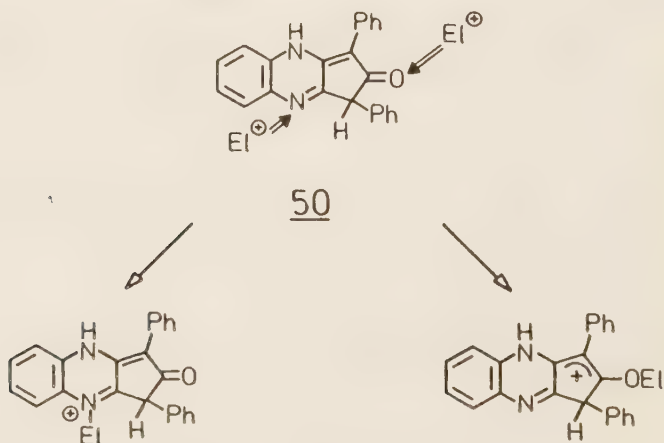
Neunhoffer oxidierte Dihydrocyclopentatriazin 57 (siehe 1.1.) zu 108 ⁵⁶, das ebenfalls als Cyclopentadienimin aufzufassen ist.



2.2. Umsetzungen mit Cyclopentachinoxalinen

2.2.1. Alkylierung-Deprotonierung von 50

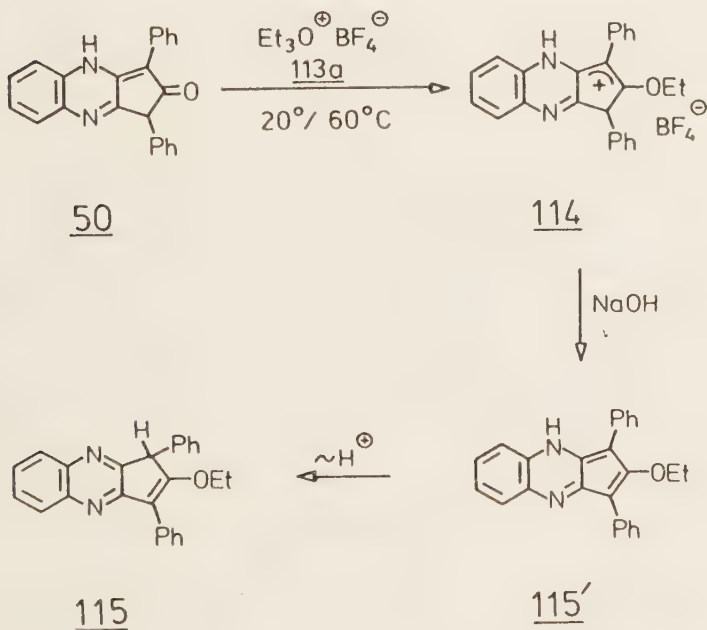
N,N -Dialkylamide werden von Trialkyloxoniumtetrafluorborat 113 am Carbonylsauerstoff alkyliert¹¹¹. Ebenso reagieren vinyloge Ester und Enaminoketone wie 103¹¹² und 104^{113,114}. 50 hat neben



dem Enaminocarbonylsauerstoff noch ein weiteres Zentrum, den Iminstickstoff, das von Elektrophilen wie 113 angegriffen werden kann. In einer kinetisch kontrollierten Reaktion sollte mit dem relativ harten Elektrophil 113 der Sauerstoff alkyliert werden, mit einem weichen Elektrophil (z.B. Methyljodid) der Iminstickstoff^{115,116}. Bei thermodynamisch kontrollierter Reaktion müßte das stabilere Allylkation entstehen.

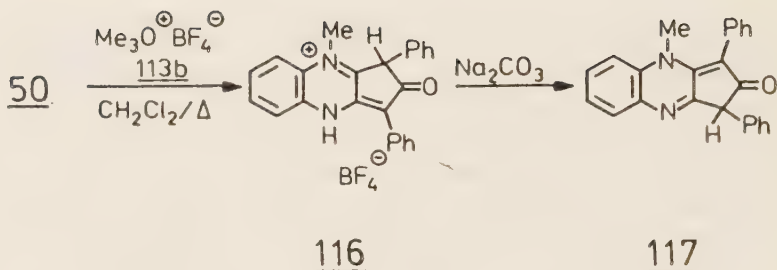
Setzt man 50 mit Triethyloxoniumfluorborat 113a in Methylenchlorid bei 20°C um, wird der Carbonylsauerstoff alkyliert und man erhält 114 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 13). Auch

nach mehrtägigem Erhitzen in Chloroform kann man nur 114 isolieren. Behandelt man 114 mit verd. Natronlauge, so tritt kurzzeitig eine blaue Färbung auf, die schnell in gelb übergeht. Vermutlich bildet sich zuerst das Cyclopentadienimin 115', das sich



aber durch Prototropie in das tautomere Chinoxalin 115 umwandelt.

Setzt man 50 mit Trimethyloxoniumfluoroborat 113b bei 20°C um, so erhält man ein nicht trennbares Gemisch aus N- und O-Alkylierungsprodukten (im ^1H -NMR-Spektrum findet man zwei Singulets bei 4.13 ppm und 4.25 ppm, die den N,O-Methylprotonen zuzuordnen sind). Erhitzt man 50 mit 113b in Methylenchlorid, so erhält man fast quantitativ das Iminiumsalz 116 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 13). 116 fällt als leuchtend rotes Pulver an. Mit



Natriumcarbonat läßt sich 116 zu 117 deprotonieren (siehe Tabelle 13). Das Auftreten unterschiedlicher Produkte bei der Reaktion von 50 mit Trimethyl- (113b) oder Triäthylxoniumtetrafluoroborat (113a) läßt sich einerseits durch sterische Effekte erklären. Der Angriff des "größeren" 113a an den Iminstickstoff von 50 wird durch den peri-Wasserstoff und die benachbarte Phenylgruppe erschwert. Andererseits ist das Iminium-Salz 116 im Gegensatz zu 114 in Methylenchlorid unlöslich und fällt während der Reaktion aus.

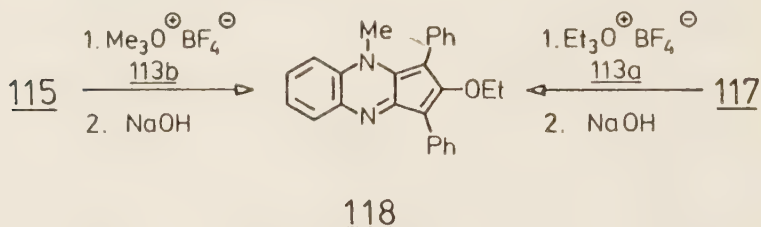
Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 114-117

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm $^{-1}$]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>114</u>	1.27 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 4.50 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 5.66 s; 1H, CHPh 7.50 s; 5H, Ar.-H 7.64 s; 5H, Ar.-H 7.92 mc; 4H, Ar.-H (CF_3COOH)	1642 1561 1082	395 (4.30) (CH_3CN)

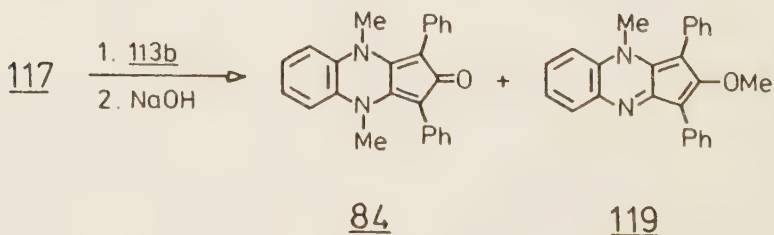
Fortsetzung Tabelle 13

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>115</u>	1.21 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, NCH_2CH_3 4.06 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, NCH_2CH_3 4.82 s; 1H, CHPh 7.32 s; 5H, Ar.-H 7.32 m; 9H, Ar.-H -8.32 (CDCl_3)	1589	252 (s, 4.41) 284 (s, 4.21) 307 (s, 4.08) 368 (4.13) (CHCl_3)
<u>116</u>	4.13 s; 3H, NCH_3 5.20 s; 1H, CHPh 7.52 mc; 14H, Ar.-H (CF_3COOH)	1692 1633 1604 1081	313 (4.36) 400 (3.63) 505 (3.95) (CH_3CN)
<u>117</u>	3.23 s; 3H, NCH_3 4.27 s; 1H, CHPh 7.25 s; 5H, Ar.-H 7.27 mc; 4H, Ar.-H 7.30 s; 5H, Ar.-H (CDCl_3)	1676 1605 1580	266 (4.19) 300 (4.17) 313 (4.17) 326 (4.13) 400 (4.21) (CHCl_3)

Durch Umsetzung von 115 mit 113b oder von 117 mit 113a und anschließender Deprotonierung gelangt man zum Cyclopentadi-



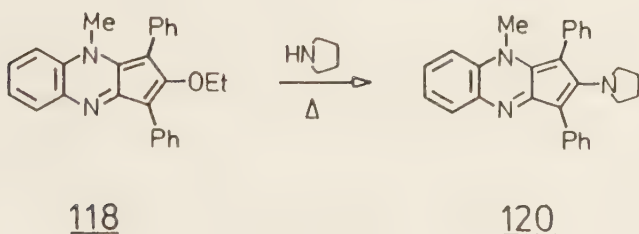
enimin 118 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14). Alkyliert man 117 mit 113b, so erhält man nach Aufarbeitung mit Natronlauge, gleich ob die Alkylierung bei 20°C oder 60°C durchgeführt worden ist, das Cyclopentadienon 84 und das Imin 119 im Verhält-



nis 1:1. Die Gesamtausbeute an 84 und 119 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14) ist fast quantitativ. Die Cyclopentadienimine 118 und 119 fallen als blaue Nadeln an; sie lösen sich mit violett-blauer Farbe.

In 118 läßt sich die Ethoxygruppe gegen sek. Aminogruppen aus-

tauschen. Erhitzt man 118 zwei Tage lang in überschüssigem Pyrrolidin, so erhält man in mäßiger Ausbeute das Diamino-cyclopentadienimin 120 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14). 120



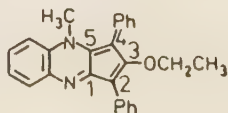
ist in Lösung dunkelrot; in kristalliner Form hat es einen blauschimmernden Oberflächenglanz.

Tabelle 14: Spektroskopische Daten von 118-120

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>118</u>	1.09 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 3.66 s; 3H, NCH_3 3.93 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 7.40 mc; 11H, Ar.-H 8.00 mc; 3H, Ar.-H	1620 1600	261 (4.34) 309 (4.57) 370 (4.09) 385 (4.09) 560 (3.01)
<u>119</u>	3.70 s; 6H, OCH_3NCH_3 7.40 mc; 11H, Ar.-H 7.96 mc; 3H, Ar.-H	1599	261 (4.37) 308 (4.56) 368 (4.11) 384 (4.10) 552 (3.00)

Fortsetzung Tabelle 14

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>120</u>	1.50 mc; 4H, NCH_2CH_2 2.94 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.28 s; 3H, NCH_3 6.94- m; 14H, Ar.-H -7.80	1619 1599	275 (4.39) 313 (4.34) 392 (s, 4.21) 408 (4.49) 431 (4.54) 534 (3.74)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>118</u>	15.48 q; OCH_2CH_3 36.77 q; NCH_3 69.12 t; OCH_2CH_3 ^a 98.65 s; C-4 99.83 s; C-2 112.52 d; 121.70 d; 122.22 s; 125.00 d; 126.49 d; 127.06 d;	 127.70 d; 127.82 d; 129.52 s; C-5 129.82 d; 130.52 d; 131.85 d; 134.42 s; 34.82 s; 154.11 s; C-1 170.77 s; C-3	 b b b b b b b b b b
	^a Zuordnung nicht gesichert ^b aromatische Kohlenstoffe, nicht zuordbar		



2.2.2. Chlorierung von 117

Vinyloge Amide 121 lassen sich mit Oxalylchlorid, Phosphorchlorid-Dimethylformamid oder Phosphorpentachlorid in die Vinamidiniumsalze 122 umwandeln¹¹⁷.



Die Chlorierung von 117 wird präparativ am günstigsten mit Oxalylchlorid bei -18°C in Methylenchlorid durchgeführt. Das 122 entsprechende Vinamidiniumsalz wurde nicht isoliert; nach basischer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man 123 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 15).

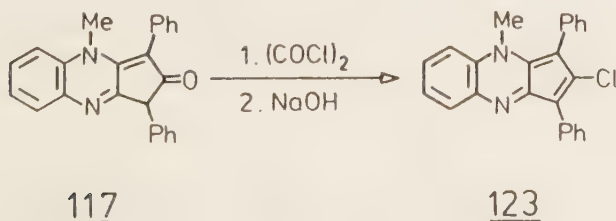
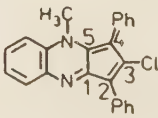


Tabelle 15: Spektroskopische Daten von 123

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
3.67 s; 3H, NCH_3 7.34 mc; 14H, Ar.-H 7.99 mc;	1601 1589	255 (4.31) 303 (4.60) 355 (s, 3.92) 369 (4.11) 388 (4.11) 600 (3.25)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
36.68 q; NCH_3 103.68 s; C-4 112.10 s; C-2 112.86 d; a 120.85 s; a 122.34 d; a 125.94 d; a 127.27 d; a 127.85 d; a 128.03 d; a 129.03 d; a	129.42 s; C-5 130.03 d; 131.55 d; 132.33 d; 133.06 s; 134.70 s; 134.85 s; 146.11 s; C-3 152.69 s; C-1	a a a a a a a C-3 C-1
^a aromatische Kohlenstoffe, nicht zuordbar 		

2.3. Tetrahydro-oxo-cyclopentapyrazine 125, 126 und Trihydro-cyclopentapyrazine 127 und 128

Bei der Reaktion des Cyclopentantrions 51 mit o-Phenylendi-amin erhält man das Cyclopentachinoxalin 50, bei der mit 52 die Diaminocyclopentadienone 76 (siehe 1.1. und 1.3.1.). Analog kondensiert N-Methyl-ethylendiamin (124a) mit Cyclopentantrionen. Erhitzt man 51 mit 124a in Benzol, so fällt beim Abkühlen 125 als farbloses Pulver aus (spektroskopische Daten siehe

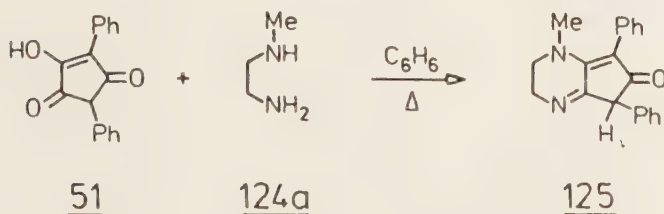
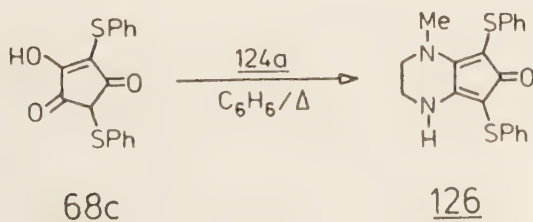
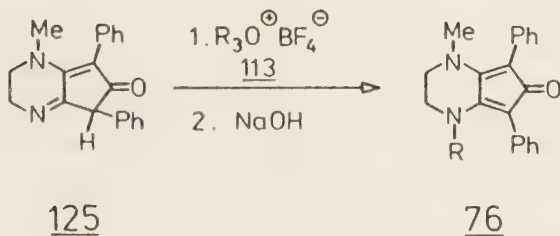


Tabelle 16). Bei der Reaktion von Bisphenylmercapto-cyclopentantrion 68c mit 124a resultiert 126 als rotes, schwerlösliches Pulver (spektroskopische Daten siehe Tabelle 16). 125 liegt als CH-Tautomer, 126 dagegen als NH-Tautomer vor (siehe dazu 2.5.1.).



digende Elementaranalyse erhalten werden).

125 wird anders als 117 mit Trialkyloxoniumtetrafluoroborat 113 nur am Stickstoff alkyliert; nach basischer Aufarbeitung isoliert man die Cyclopentadienone 76. Die Verbindung 76a wurde



a R = Me
d R = Et

schon unter 1.3.1. beschrieben; durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 76a und 76d läßt sich die Struktur von 76d festlegen (siehe Tabelle 17). Mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid wird 125 jedoch am Carbonylsauerstoff acyliert ^{118,119}. Durch Deprotonierung des primär gebildeten Salzes erhält man das Cyclopentapyrizinderivat 128 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 17).

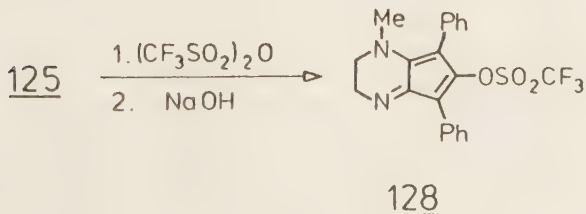
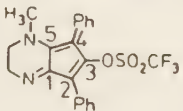


Tabelle 17: Spektroskopische Daten von 127, 128 und 76d

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>127</u>	2.75 s; 3H, NCH_3 3.33 mc; 2H, H_2CNCH_2 3.90 mc; 2H, $=\text{NCH}_2$ 7.18 mc; 10H, Ar.-H	1610 1593	279 (4.31) 526 (2.91)
<u>128</u>	2.80 s; 3H, NCH_3 3.41 mc; 2H, CH_2NCH_2 4.02 mc; 2H, $=\text{NCH}_2$ 7.17 s; 5H, Ar.-H 7.30 s; 5H, Ar.-H	1612 1593	272 (4.29) 319 (s, 3.92) 511 (3.03)
<u>76d</u>	0.87 t, $\underline{J} = 7\text{Hz}$; 3H, NCH_2CH_3 2.76 s; 3H, NCH_3 3.26 q, $\underline{J} = 7\text{Hz}$; 2H, NCH_2CH_3 3.27 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.18 s; 10H, Ar.-H		
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>128</u>	41.95 q; NCH_3 46.28 t; NCH_2^a 48.46 t; NCH_2^a 96.08 s; C-4 111.22 s; C-2 123.16 s; SCF_3^b 126.15 d;	128.36 d; 129.76 d; 130.00 s; C-5 130.97 d; 132.73 s; 133.82 s; 153.50 s; C-1	b b b b b

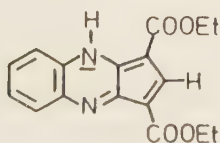
Fortsetzung Tabelle 17

Verb.	^{13}C -NMR (CDCl_3) δ [ppm]
<u>128</u>	127.70 d; b 191.70 s; C-3 127.91 d; b
	^a Zuordnung nicht gesichert ^b aromatische Kohlenstoffe, nicht zuordbar 

Versuche, 126 zu chlorieren, zu alkylieren oder zu acylieren, führten zu Zersetzungen.

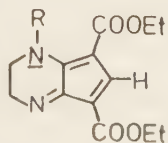
2.4. Versuche zur Herstellung des Cyclopentadienimins 129

Einige alkoxy-carbonyl-substituierte Cyclopentadienimine sind bekannt (siehe 2.1.). Die Imine 108, 110 und 112 sind $(4n+2)\pi$ -Systeme, d.h. formal aromatisch. 129 dagegen ist als Cyclo-



14 π

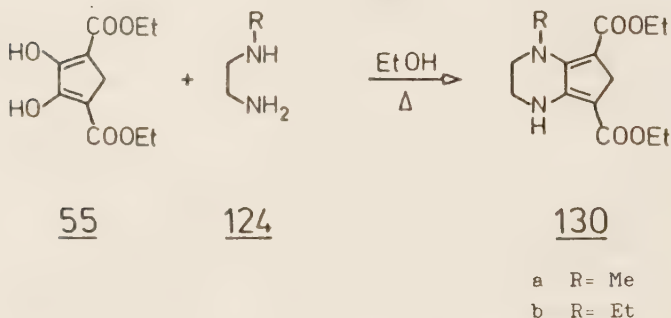
112



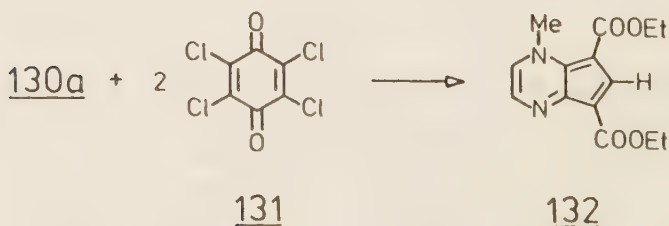
8 π

129

tadienon-Derivat potentiell ein antiaromatisches System. Wie mit o-Phenylendiamin¹¹⁰ oder Amidrazonen⁵⁶ kondensiert Cyclopentandion 55 mit N-Alkylethylendiamin 124. Man erhält 130 in sehr gu-



ten Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18). Oxi-
diert man 130a mit Chloranil (131), so läßt sich nicht 129 iso-
lieren; es entsteht vielmehr das 10 π -System 132 (spektrosko-
pische Daten siehe Tabelle 18). Die Reaktionslösung färbt sich

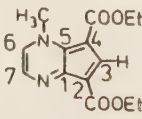


zwischenzeitlich tiefblau, was auf die Bildung von 129 hindeu-
tet. 129 läßt sich jedoch nicht abfangen, selbst wenn die Oxi-
dation bei -30°C durchgeführt wird. Bei tieferen Temperaturen fin-
det keine Reaktion statt.

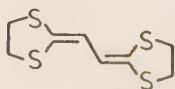
Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 130a,b und 132

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CHCl_3) $\lambda_{\max}$ [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>130a</u>	1.29 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 3.21 s; 3H, NCH_3 3.33 s; 6H, $\text{NCH}_2, \text{CH}_2$ 4.10 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 4.13 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 6.23 s; 1H, NH	3364 1685 1664 1629 1579	243 (4.10) 322 (4.13) 333 (4.12) 356 (4.05)
<u>130b</u>	1.17 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, NCH_2CH_3 1.29 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 3.33 s; 8H, NCH_2CH_2 , $\text{NCH}_3, \text{CH}_2$ 3.78 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, NCH_2CH_3 4.10 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 4.15 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 6.73 s; 1H, NH	3365 1685 1664 1626 1579	248 (3.93) 323 (4.03)
<u>132</u>	1.41 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 4.27 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 4.39 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 4.69 s; 3H, NCH_3 7.43 d, $\underline{J}=4$ Hz; 1H, NCH 8.41 d, $\underline{J}=4$ Hz; 1H, NCH 8.75 s; 1H, CH	1700 1684	238 (3.59) 277 (3.95) 325 (3.81) 334 (3.88) 340 (3.89) 463 (3.44)

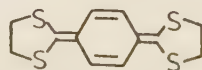
Fortsetzung Tabelle 18

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	
<u>132</u>	14.51 q; OCH_2CH_3	124.34 d; C-6, C-7 ^a
	14.72 q; OCH_2CH_3	128.64 s; C-5
	47.95 q; NCH_3	133.48 d; C-6, C-7 ^a
	59.73 t; OCH_2CH_3	146.51 d; C-3
	60.18 t; OCH_2CH_3	151.41 s; C-1
	98.26 s; C-4	163.65 s; COOEt
	106.28 s; C-2	164.05 s; COOEt
	^a Zuordnung nicht gesichert 	

Oxidationen bzw. Dehydrierungen werden präparativ in der Regel in einem Verfahrensschritt ausgeführt. Es gibt jedoch auch "zweistufige" Methoden. Im ersten Schritt wird ein Hydridion abgespalten; hierfür wird häufig Triphenylmethyltetrafluoroborat (133) eingesetzt^{120,121}. Im zweiten Schritt wird dann das generierte Carbeniumion deprotoniert. Auf diese Weise wurde das Bis(ethylendithio)butadien 134¹²² und das p-Chinodimethan 135¹²³

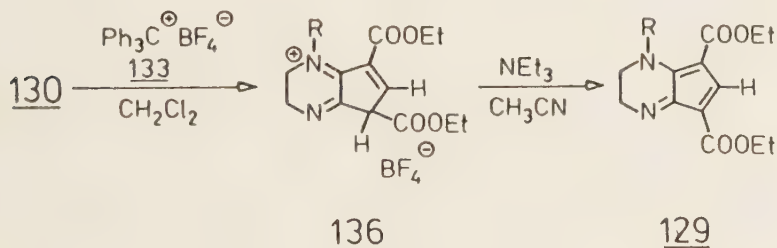


134



135

hergestellt. Aus 130 läßt sich gemäß diesem Verfahren mit 133 ein Hydridion abspalten; die Salze 136 fallen aus Methylenchlorid als leuchtend gelbe Nadeln aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 19). Versetzt man eine Lösung von 136a in Acetonitril mit Triethylamin, so erfolgt innerhalb weniger Sekunden ein Farbumschlag von gelb nach blau, und es entsteht das Imin 129. Alle Versuche, 129 zu isolieren, schlugen fehl. Man

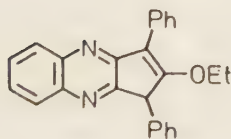


erhielt immer das durch nachfolgende Oxidation gebildete 132. Von 129 konnte aber ein qualitatives UV/VIS-Spektrum aufgenommen werden (siehe Tabelle 19).

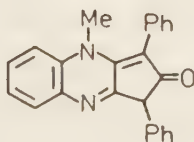
2.5. Zusammenfassung und Diskussion

2.5.1. Diskussion der Spektren der Cyclopentadienimin-Vorstufen 114-117, 125, 126, 130 und 136

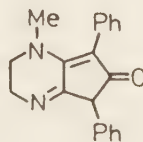
Hinsichtlich der Frage ob 50 am Carbonylsauerstoff oder am Iminstickstoff alkyliert wird, geben die IR-Spektren der Folgeprodukte 115 und 117 Aufschluß. Die Carbonylbande von 117 erscheint bei 1676 cm^{-1} (siehe Tabelle 13), sie liegt im Bereich der Banden der Enaminoketone 95 und 99 (siehe 1.4.1.). 125 weist eine Carbonylbande bei 1658 cm^{-1} auf (siehe Tabelle 16). Im IR-Spektrum von 115 findet man keine Carbonylbande; die Bande bei 1589 cm^{-1} ist einer CC- oder CN-Doppelbindung zuzuordnen (siehe Tabelle 13). Ein weiterer Beweis für die angegebene Struktur von 115 ist die Umsetzung zu 118 mit Trimethyloxoniumtetrafluor-



115



117



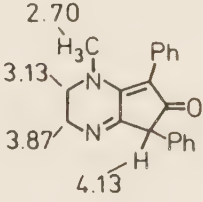
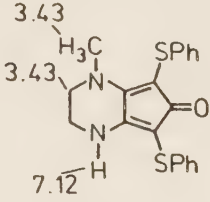
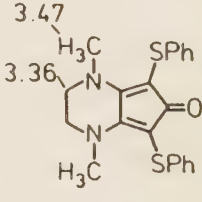
125

borat (113b). 118 erhält man ebenfalls durch Alkylierung von 117 mit Triethyloxoniumtetrafluorborat (113a).

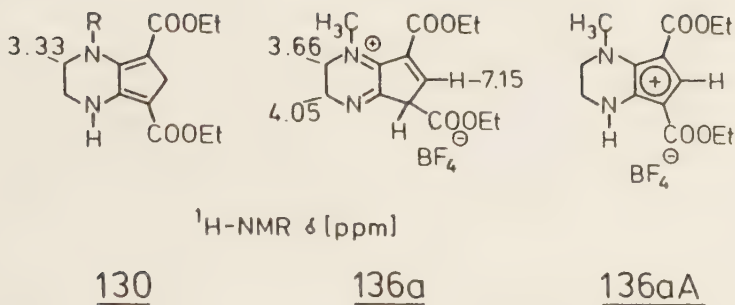
Im Gegensatz zu 117 und 125 liegt 126 sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form als NH-Tautomer vor. IR-, UV/VIS- und ^1H -NMR-Spektren von 126 (siehe Tabelle 16) sind den Spektren von 90c (siehe Tabelle 20) sehr ähnlich. Das Signal der Ethylenprotonen und der Aminomethylprotonen von 126 erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei 3.43 ppm ; die entsprechenden Signale von 90c

erscheinen bei 3.36 ppm und 3.47 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum von 125 finden sich für die Ethylenprotonen zwei Signale (Zuordnung siehe Tabelle 20).

Tabelle 20: Spektroskopische Daten von 125, 126 und 90c

		
$^1\text{H-NMR } \delta [\text{ppm}]$		
<u>125</u> $\nu_{\text{C=O}} = 1658 \text{ cm}^{-1}$ max = 332 nm	<u>126</u> $\nu_{\text{C=O}} = 1587 \text{ cm}^{-1}$ max = 495 nm	<u>90c</u> $\nu_{\text{C=O}} = 1581 \text{ cm}^{-1}$ max = 478 nm

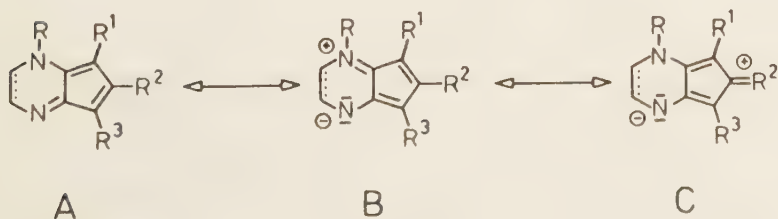
Die Verbindungen 130 liegen wie 126 als NH-Tautomere vor. In den IR-Spektren von 130 sieht man die Banden der NH-Valenzschwingungen¹²⁴ bei 3364 cm^{-1} (130a) bzw. bei 3365 cm^{-1} (130b). Die ^1H -NMR-Spektren von 130a,b zeigen bei 3.33 ppm ein Singulett, das den Ethylenprotonen der Ethylendiamingruppe zuzuordnen ist (siehe Tabelle 18). Die Ethylenprotonen der Salze 136 geben im Gegensatz dazu Anlaß zu zwei Signalen (siehe Tabelle 19). Auf Grund des ^1H -NMR-Spektrums kann 136 also nicht in der NH-Form 136A vorliegen.



2.5.2. Diskussion der Spektren der Cyclopentadienimine 118, 120, 123, 127, 128, 129 und 132

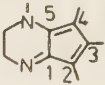
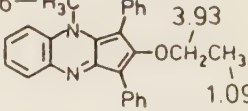
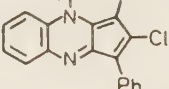
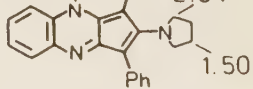
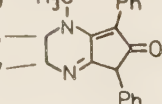
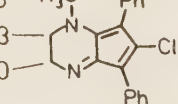
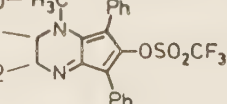
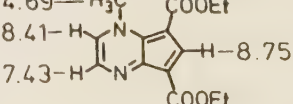
2.5.2.1. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Bei der Diskussion der Spektren der Cyclopentadienimine sind außer der Struktur A auch die dipolaren Grenzstrukturen B und C



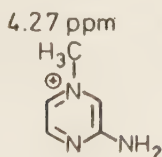
zu beachten. Die Signale der Methyaminoprotonen von 118 und 123 erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ bei tieferem Feld (3.66, 3.67 ppm; siehe Tabelle 21) als das von 84 (3.45 ppm). Dabei ist auffallend,

Tabelle 21: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Cyclopentadienimine
 δ [ppm]

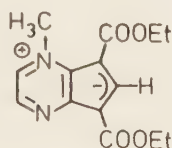
	3.66—H_3C Ph 3.93  1.09 C-1: 154.1 C-2: 99.8 C-3: 170.8 C-4: 98.7 C-5: 129.5 <u>118</u>
3.67—H_3C Ph  C-1: 152.7 C-2: 112.1 C-3: 146.1 C-4: 103.7 C-5: 129.4 <u>123</u>	3.28—H_3C Ph 2.94  1.50 <u>120</u>
2.70—H_3C Ph  3.13— 3.87— <u>125</u>	2.75—H_3C Ph  3.33— 3.90— <u>127</u>
2.80—H_3C Ph  3.41— 4.02— C-1: 153.5 C-2: 111.2 C-3: 191.7 C-4: 96.1 C-5: 130.0 <u>128</u>	4.69—H_3C COOEt  8.41—H 7.43—H 8.75 C-1: 151.4 C-2: 106.3 C-3: 146.5 C-4: 98.3 C-5: 128.6 <u>132</u>

daß sich die Lage des Signals der Methylaminoprotonen praktisch nicht verschiebt, wenn die Ethoxygruppe in 118 durch Chlor in 123 ersetzt wird. Erst durch die Pyrrolidinogruppe in 120 wird das Signal der Methylaminoprotonen zu höherem Feld verschoben (siehe Tabelle 21). Zur Beschreibung von 120 ist demnach neben der dipolaren Grenzstruktur B die Grenzstruktur C stärker als bei 118 und 123 zu berücksichtigen

Die Signale der Methyl- und Methylenaminoprotonen werden in der Reihe 125, 127 und 128 zu tieferem Feld verschoben; die Verschiebung ist allerdings nicht groß (siehe Tabelle 21). Dagegen ist das Signal der Methylaminoprotonen in 132 zu extrem tiefen Feld verschoben; es erscheint bei 4.69 ppm. Diese Signallage entspricht in etwa der der Methylprotonensignale in Pyrazinium-Salzen; das Signal der Methylprotonen in 137¹²⁵ erscheint bei 4.27 ppm. Die Tieffeldverschiebung der NCH₃-Signale in 132 läßt sich nur erklären, wenn man zur Beschreibung von 132 die dipolare Grenzstruktur 132A heranzieht

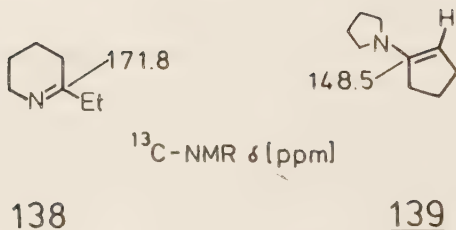


137



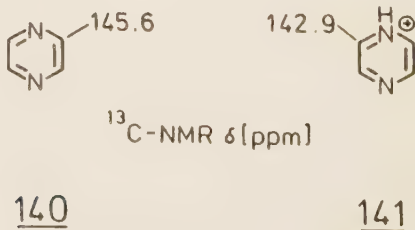
132A

In den ¹³C-NMR-Spektren der Cyclopentadienamine erscheinen die Signale von C-1 bei 151-154 ppm, die von C-5 bei 128-130 ppm (siehe Tabelle 21). Vergleicht man die Lage des Signals von C-1 mit der des C-1 im Spektrum des Imins 138¹²⁶ bzw. die von C-5 mit dem α-Kohlenstoff des Enamins 139¹⁰², so sind die Signale der Cyclopentadienkohlenstoffe um ca. 20 ppm zu höherem Feld



verschoben. Werden die Reste an C-3 variiert, so wirkt sich dies besonders auf die Lage der Signale von C-2 aus. In 118 erscheint das Signal von C-2 bei 99.83 ppm ($R_{C-3} = \text{OEt}$), in 123 bei 112.10 ppm ($R_{C-3} = \text{Cl}$). Die Differenz der chemischen Verschiebungen entspricht der der Orthokohlenstoffe in Phenetol und Chlorbenzol¹²⁷.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 132 bekräftigen den hohen Anteil der Grenzstruktur 132A am Grundzustand von 132. Das Signal des Kohlenstoffs der Methylaminogruppe ist in 132 gegenüber dem entsprechenden in 128 um 6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das Signal von C-5 erscheint, verglichen mit den Signalen der übrigen Cyclopentadienimine, um ca. 1 ppm zu höherem Feld verschoben. Diesen Effekt beobachtet man auch bei den Signalen der α -C-Atome im Pyrazin (140) und monoprotoniertem Pyrazin 141. In 141



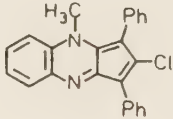
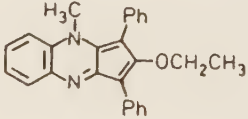
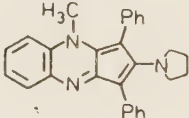
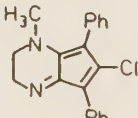
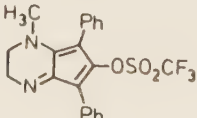
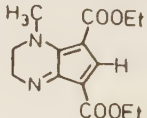
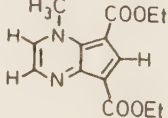
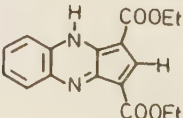
ist das Signal des α -C-Atoms gegenüber dem von 140 um 2.7 ppm zu hohem Feld verschoben.

2.5.2.2. Elektronenspektren

Beim Übergang von 123 zu 118 und zu 120 werden die längstwelligen Absorptionsmaxima hypsochrom verschoben (siehe Tabelle 22). In Übereinstimmung damit werden die nach HMO berechneten HOMO-LUMO-Abstände (E) in der Reihenfolge 123, 118 und 120 größer (siehe Tabelle 22). Durch Einführung von Donorresten an ungeradzahligen Zentren von Merocyaninen resultiert ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung¹²⁹.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima in der Reihe 129, 112 und 132 werden ebenfalls hypsochrom verschoben (siehe Tabelle 22). Am stärksten wird der HOMO-LUMO-Abstand durch die Angliederung der Doppelbindung an das Cyclopentadienimin 129 wie in 132 beeinflusst, schwächer durch Benzanellierung wie in 112. Die berechneten Werte für E geben diese Störung gut wieder (siehe Tabelle 22). Für die Cyclopentadienone 76a und 84 wurde ebenfalls bei Benzanellierung eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums gefunden (siehe 1.4.2.). Eine Ausnahme bildet 127. Verglichen mit 123 findet man eine hypsochrome Verschiebung. Die Hückel-Rechnung weist für 127 jedoch einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand als für 123 auf. Für die Rechnung wird angenommen, daß die Phenylgruppen mit dem Cyclopentadieniminsystem voll konjugiert sind. Zumindest der der Methylgruppe benachbarte Phenylrest sollte aber aus sterischen Gründen herausgedreht sein.

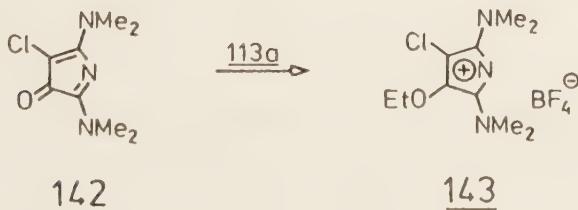
Tabelle 22: Längstwellige Absorptionsmaxima der Cyclopentadienimine $\lambda_{\max}$ [nm] ($\lg \epsilon$) und ΔE [eV] nach HMO

 600 (3.25) $\Delta E = 0.507$ <u>123</u>	 560 (3.01) $\Delta E = 0.517$ <u>118</u>
 534 (3.74) $\Delta E = 0.535$ <u>120</u>	 526 (2.91) $\Delta E = 0.372$ <u>127</u>
 511 (3.03) $\Delta E = 0.634$ <u>128</u>	 540 (qual.) $\Delta E = 0.634$ <u>129</u>
 463 (3.44) $\Delta E = 1.016$ <u>132</u>	 520 (3.27) $\Delta E = 0.782$ <u>112</u>

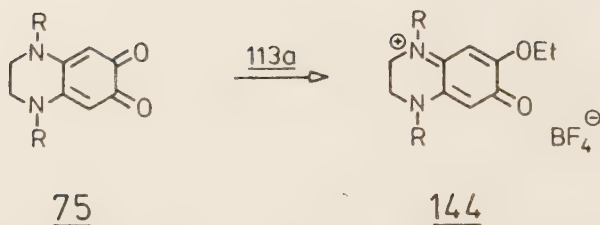
3. Stabile Cyclopentadienyl-Kationen

3.1. Allgemeines

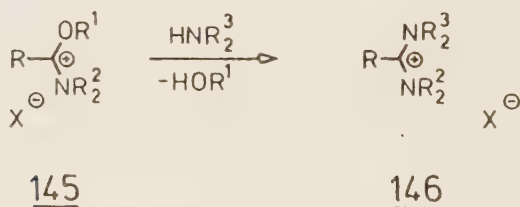
Stabile Cyclopentadienyl-Kationen waren bei Beginn dieser Arbeit nicht bekannt. Der Grundkörper 3 und Derivate davon wurden jedoch spektroskopisch nachgewiesen. Aza- und Diazacyclopentadienylium-Salze wie 20, 21 und 22 sind stabile Verbindungen (siehe Einleitung). Die in Kapitel 1. beschriebenen donorsubstituierten Cyclopentadienone sollten geeignete Vorstufen für die Herstellung stabiler Cyclopentadienylium-Salze sein. O-Alkylierung sollte zu Alkoxy-cyclopentadienylium-Salzen führen und diese sollte man mit Aminen in Triaminocyclopentadienylium-Salze umwandeln können. Die Carbonylschwingungen der Cyclopentadienone 76, 79, 84, 89 und 96 liegen im Bereich der von Enaminoketonen. Im Falle von 90 finden sie sich sogar bei noch kleineren Wellenzahlen. Enaminoketone lassen sich mit Trialkyloxoniumtetrafluoroborat 113 am Carbonylsauerstoff alkylieren^{113,114}. Das Azacyclopentadienon 142, dessen Carbonylbande bei 1638 cm^{-1} er-



scheint, konnte zu 143 alkyliert werden¹³⁰. Eine weitere Modellreaktion ist die Alkylierung der o-Chinone 75, die zu 144 führt⁷³.

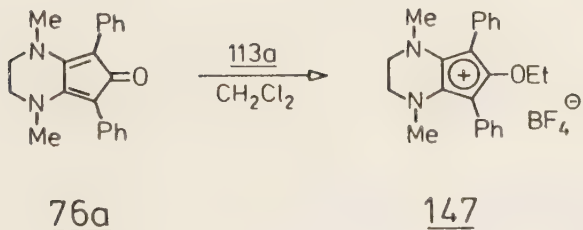


Die Alkoxygruppe in Methyleniminium-Salzen 145 wird sehr leicht gegen Dialkylaminogruppen ausgetauscht; man gelangt so zu den Amidinium-Salzen 146¹³¹. Aus Alkoxypropeniminium-Salzen lassen sich mit Dialkylaminen Vinamidinium-Salze herstellen^{97,114}.

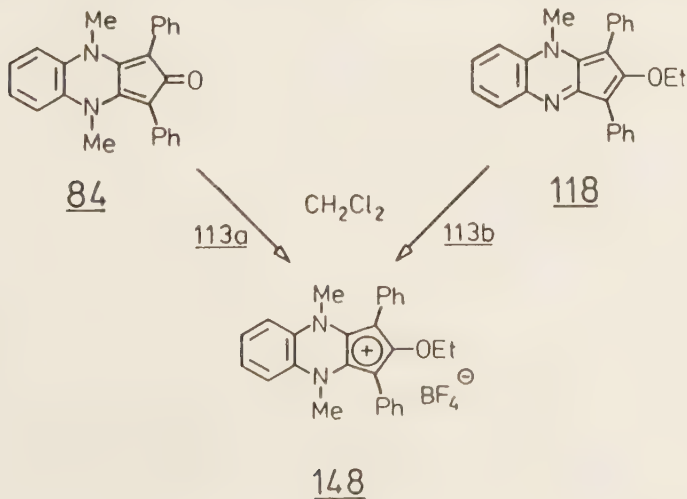


3.2. Alkylierung der Aminocyclopentadienone und Cyclopentadienimine

Das Cyclopentadienon 76a läßt sich mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) in Methylenchlorid O-alkylieren. Man erhält 147 nach Eindunsten des Lösungsmittels in praktisch quantitativer Ausbeute als grünes Öl, das gelegentlich amorph erstarrt. 147 ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich bei

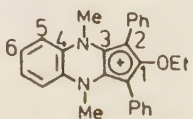


Reinigungsversuchen. Die Alkylierung zu 147 läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. In Acetanhydrid kann ein qualitatives Elektronenspektrum aufgenommen werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23). Das Alkylierungsprodukt 148 des Cyclopentadienons 84 ist bedeutend stabiler; es fällt aus Methylenchlorid/Ether in Form blauschillernder Quader aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23). Aus dem Cyclopentadienimin 118



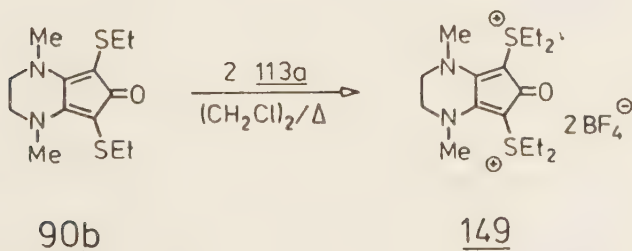
erhält man mit 113b ebenfalls 148. Dieser Weg ist, da 84 im Gegensatz zu 118 nur in schlechter Ausbeute hergestellt werden kann, präparativ günstiger.

Tabelle 23: Spektroskopische Daten von 147 und 148

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
147	1.03 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 2.79 s; 6H, NCH_3 3.65 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.67 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.23 s; 10H, Ar.-H		292 420 (s) 735 (Ac_2O , qual.)
148	1.07 t, $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 3.96 s; 6H, NCH_3 3.97 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 7.40 s; 10H, Ar.-H 7.53 mc; 2H, Ar.-H 7.95 mc; 2H, Ar.-H	1608 1085	264 (s, 4.35) 287 (4.58) 387 (s, 4.08) 403 (4.37) 426 (4.49) 623 (2.75) (CHCl_3)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
148	15.21 q; OCH_2CH_3 39.35 q; NCH_3 71.33 t; OCH_2CH_3 97.32 s; C-2 116.70 d; C-5 127.12 d; C-6 ^a	127.24 s; Ar.-C 128.73 d; Ar.-C 131.79 s; Ar.-C 132.42 d; Ar.-C 138.60 s; C-3 183.40 s; C-1	^a ^a ^a ^a
	^a Zuordnung nicht gesichert 		

76b, 76c und 89 lassen sich mit 113a analog alkylieren; die entstandenen Ethoxycyclopentadienylium-Salze wurden jedoch nicht isoliert, sondern direkt mit Dialkylaminen umgesetzt (siehe 3.3.).

Die Carbonylbanden der Dimercapto-cyclopentadienone 90 bei $1605\text{--}1581\text{ cm}^{-1}$ lassen vermuten, daß diese Verbindungen besonders leicht am Carbonylsauerstoff alkyliert werden. Setzt man 90b mit einem Äquivalent 113a in Methylenchlorid bei Raumtemperatur um, so findet die Alkylierung am Schwefel statt. Man erhält ein Gemisch, in dem mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie 149 und 90b identifiziert werden kann. Erhitzt man 90b mit



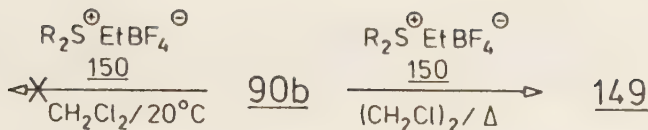
zwei Äquivalenten 113a in Dichlorethan, so fällt beim Abkühlen 149 in guter Ausbeute aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 24). 149 ist mit geringen Mengen einer nicht abtrennbaren Verbindung verunreinigt; man erhielt keine exakte Elementaranalyse.

Tabelle 24: Spektroskopische Daten von 149

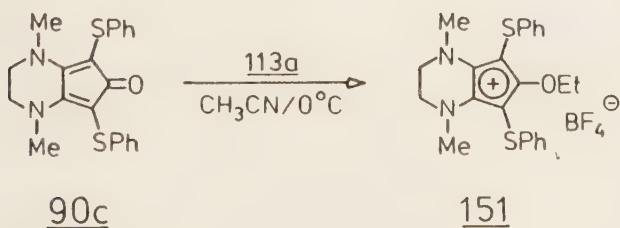
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
1.36 t, $\underline{J}=7$ Hz; 12H, $^*\text{SCH}_2\text{CH}_3$	1616	225 (4.23)
3.35 s; 6H, NCH_3	1061	257 (4.26)
3.57 q, $\underline{J}=7$ Hz; 8H, $^*\text{SCH}_2\text{CH}_3$		292 (s, 4.31)
3.75 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$		302 (4.43)
		314 (4.28)
		427 (2.51)

Das längstwellige Absorptionsmaximum im Elektronenspektrum von 149 ist im Vergleich zu dem von 89 um 39 nm hypsochrom verschoben. Dies entspricht dem in Kapitel 1.4.2. diskutierten Effekt von Acceptorresten - in 149 ist es die Diethylsulfoniumgruppe - auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums in Cyclopentadienonen. Im IR-Spektrum von 149 erscheint die CO-Bande bei 1616 cm^{-1} , im Vergleich mit der von 90b um 31 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben.

Setzt man 90b mit 113a bei -30°C um, so findet keine Reaktion statt. Die Ausgangsverbindung isoliert man auch bei Versuchen, 90b mit Methyljodid oder Dimethylsulfat zu alkylieren. Diphenylethylsulfoniumtetrafluoroborat (150a) oder Triethylsulfoniumtetrafluoroborat (150b)¹³² stehen bezüglich ihres Alkylierungspotentials zwischen 113 und Dimethylsulfat¹³³. Setzt man 90b mit 150 um, so findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt, beim Erhitzen in Dichlorethan erhält man 149.



Bei der Umsetzung von 90c mit 113a in Acetonitril bei 0°C erhält man nach Aufarbeitung ein grünes Pulver. Im ^1H -NMR-Spektrum des Pulvers erscheint bei 4.2 ppm ein Quartett, was auf die Bildung des O-Ethylierungsproduktes 151 hindeutet. Auf Grund des Inten-



sitätsvergleichs zwischen dem Quartett und dem Signal der aromatischen Protonen ist 151 zu maximal 5 % gebildet worden. Alle Versuche, 151 aus dem grünen Pulver abzutrennen, scheiterten.

Bei Versuchen, die Cyclopentadienimine 123 und 128 mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat 113b am Iminstickstoff zu alkylieren, färbten sich die anfangs blauen bis violetten Lösungen grün. Nach Aufarbeitung erhielt man, vermutlich durch Spuren von Wasser in den Lösungsmitteln bedingt, entweder die Ausgangsverbindung 123 oder bei Alkylierungsversuchen von 128 das Cyclopentadienon 76a. 132 wird von 113b am Iminstickstoff alkyliert. 152 kann in fast quantitativer Ausbeute in Form roter Flitter isoliert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 25).

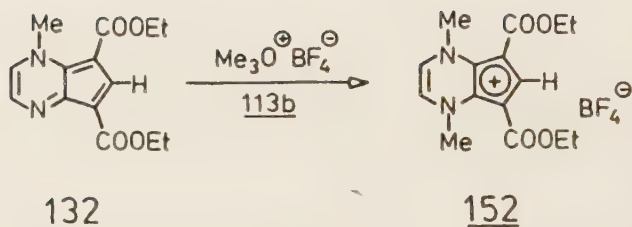
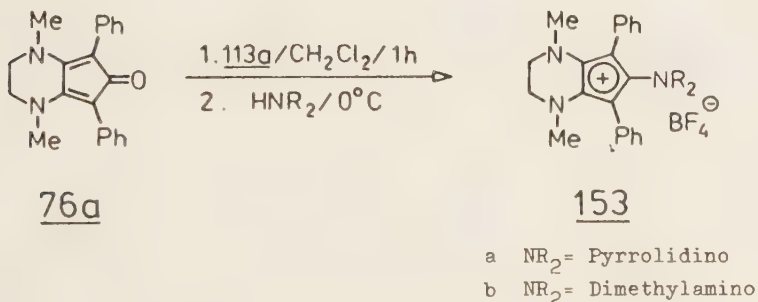


Tabelle 25: Spektroskopische Daten von 152

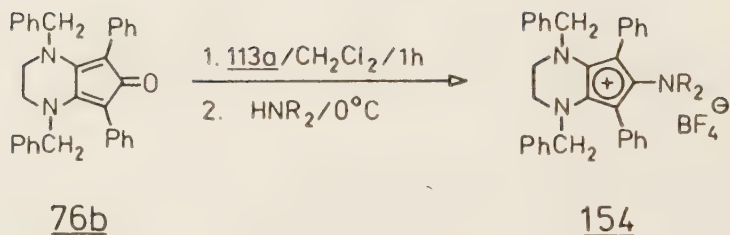
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
1.36 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3	1704	234 (4.42)
4.31 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3	1621	272 (4.52)
4.74 s; 6H, NCH_3	1581	352 (4.01)
8.32 s; 2H, NCHCHN	1059	364 (3.99)
8.93 s; 1H, CH		534 (2.80)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]		
14.57 q; OCH_2CH_3	130.15 d; C-4	
50.37 q; NCH_3	138.73 s; C-3	
62.40 t; OCH_2CH_3	155.26 d; C-1	
104.01 s; C-2	163.08 s; COOEt	

3.3. Umsetzung der Ethoxy-cyclopentadienylium-Salze mit sek. Aminen

Die Ethoxygruppe in 147 läßt sich sehr leicht durch sek. Amine substituieren. Dazu wird 147 in Methylenchlorid-Lösung frisch bereitet und bei 0°C mit sek. Aminen versetzt. Kurz nach Zugabe des Amins wird die grüne Lösung tiefblau. Nach wässriger Aufarbeitung und Umfällen des Produktes aus Methylenchlorid-Ether erhält man 153 als dunkelblaue Quader (spektroskopische

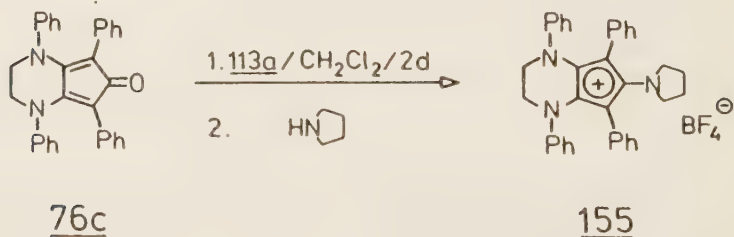


Daten siehe Tabelle 26). Nach dem gleichen Verfahren kann man das Cyclopentadienon 76b zu den Cyclopentadienylium-Salzen 154 umsetzen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 25). Die Cyclopentadienylium-Salze 153 und 154 sind in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur stabil. Erst nach kurzem Erhitzen mit Natronlauge in wässrigem Acetonitril werden 153 bzw. 154 zu den Cyclopentadienonen 76a bzw. 76b hydrolysiert.



- a $\text{NR}_2 =$ Pyrrolidino
 b $\text{NR}_2 =$ Dimethylamino
 c $\text{NR}_2 =$ Morpholino

Auf Grund der Schwerlöslichkeit von 76c ist zur Alkylierung eine Reaktionszeit von zwei Tagen nötig. Durch Umsetzung des Alkylierungsproduktes mit Pyrrolidin erhält man 155 (spekto-



skopische Daten siehe Tabelle 26). Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektrum zeigen, daß 155 0.7 Molprozent Methylenchlorid enthält. Das Methylenchlorid läßt sich selbst beim Trocknen einer fein gepulverten Probe von 155 bei 120°C im Hochvakuum nicht entfernen.

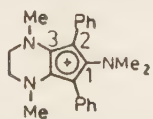
Tabelle 26: Spektroskopische Daten von 153, 154 und 155

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>153a</u>	1.52 mc; 4H, NCH_2CH_2 2.52 s; 6H, NCH_3 2.93 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.45 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.28 s; 10H, Ar.-H	1617 1594 1052	280 (3.86) 351 (3.44) 424 (2.36) 444 (2.33) 620 (2.70)
<u>153b</u>	2.64 s; 12H, NCH_3 3.48 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.24 s; 10H, Ar.-H	1622 1597 1053	286 (4.01) 353 (4.40) 438 (s, 2.65) 624 (2.71)
<u>154a</u>	1.53 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.00 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.31 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.13 s; 4H, NCH_2Ph 7.23 mc; 20H, Ar.-H	1611 1540 1084	354 (4.47) 614 (2.79)
<u>154b</u>	2.63 s; 6H, NCH_3 3.36 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.21 s; 4H, NCH_2Ph 7.25 mc; 20H, Ar.-H	1615 1583 1084	292 (4.08) 355 (4.48) 626 (2.93)
<u>154c</u>	3.13 mc; 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 3.40 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.26 s; 4H, NCH_2Ph 7.26 mc; 20H, Ar.-H	1610 1538 1084	292 (4.14) 355 (4.49) 641 (2.96)

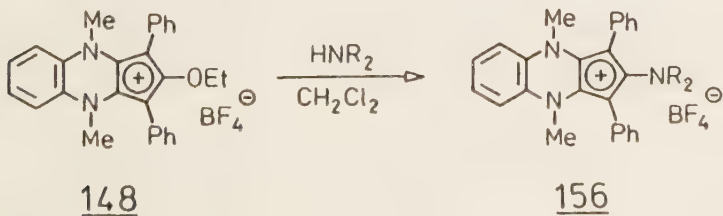
Fortsetzung Tabelle 26

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>155</u>	1.53 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.07 mc; 4H, NCH_2CH_2 4.00 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 5.28 s; 1.4H, CH_2Cl_2 6.88 s; 10H, Ar.-H 6.93 s; 10H, Ar.-H	1607 1592 1084	360 (4.40) 628 (2.95)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>153a</u>	24.87 m; NCH_2CH_2 41.56 q; NCH_3 50.28 m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 55.07 t; NCH_2CH_2 95.68 s; C-2 128.46 d; Ar.-C ^a	128.64 d; Ar.-C ^a 133.30 d; Ar.-C ^a 134.79 s; Ar.-C _{ipso} 150.17 s; C-3 170.28 s; C-1	
<u>153b</u>	41.62 q; NCH_3 45.59 q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 49.77 m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 95.90 s; C-2 128.09 d; Ar.-C ^a	128.73 d; Ar.-C ^a 132.61 d; Ar.-C ^a 134.54 s; Ar.-C _{ipso} 150.93 s; C-3 176.83 s; C-1	

Fortsetzung Tabelle 26

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]			
<u>154b</u>	24.87	m; NCH_2CH_2	128.73	d; Ar.-C ^a
	47.16	m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	128.94	d; Ar.-C ^a
	55.13	t; NCH_2 ^a	132.88	d; Ar.-C ^a
	55.22	t; NCH_2 ^a	134.51	s; Ar.-C ^a
	96.23	s; C-2	134.85	s; Ar.-C ^a
	127.00	d; Ar.-C ^a	150.48	s; C-3
	127.76	d; Ar.-C ^a	171.16	s; C-1
	128.64	d; Ar.-C ^a		
	^a Zuordnung nicht gesichert 			

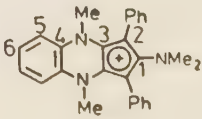
Versetzt man 148 in Methylenchlorid mit sek. Aminen, so färbt sich die grüne Lösung rasch rot-braun. Man erhält in guten Ausbeuten die Cyclopentadienylum-Salze 156, deren Kristalle einen blauen Oberflächenglanz zeigen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 27).



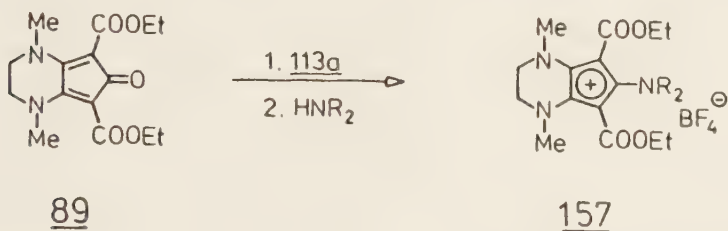
a $\text{NR}_2 = \text{Pyrrolidino}$

b $\text{NR}_2 = \text{Dimethylamino}$

Tabelle 27: Spektroskopische Daten von 156a,b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>156a</u>	1.58 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.09 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.42 s; 6H, NCH_3 7.40 mc; 4H, Ar.-H 7.40 s; 10H, Ar.-H	1613 1582 1084 1053	282 (4.49) 294 (s, 4.47) 405 (s, 4.25) 426 (4.57) 453 (4.63) 519 (s, 2.87)
<u>156b</u>	2.83 s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3.53 s; 6H, NCH_3 7.46 mc; 4H, Ar.-H 7.46 s; 10H, Ar.-H	1608 1558 1084	273 (s, 4.46) 288 (4.48) 406 (s, 4.20) 428 (4.52) 454 (4.59) 524 (s, 2.79)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>156b</u>	38.01 q; NCH_3 46.19 q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 98.50 s; C-2 115.34 d; C-5 125.15 d; C-6 127.76 s; C-4	128.82 d; Ar.-C 129.09 d; Ar.-C 132.88 d; Ar.-C 134.70 s; Ar.-C _{ipso} 140.72 s; C-3 171.41 s; C-1	a a a
	a Zuordnung nicht gesichert 		

Um den Einfluß von Acceptorresten auf die Eigenschaften der Cyclopentadienylium-Salze vom Typ 153 zu untersuchen, wurde 157 hergestellt. Alkyliert man 89 mit 113a in Methylenchlorid und versetzt das gebildete Ethoxycyclopentadienylium-Salz mit sek.



- a $\text{NR}_2 = \text{Pyrrolidino}$
 b $\text{NR}_2 = \text{Dimethylamino}$

Aminen, so kann man 157 in Form violetter Nadeln isolieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 28). Bei Gegenwart von Wasser werden die Salze 157 schon bei Raumtemperatur schnell hydrolysiert; 157b merklich schneller als 157a. Nur von 157a erhielt man eine befriedigende Elementaranalyse, von 157b konnte nur ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

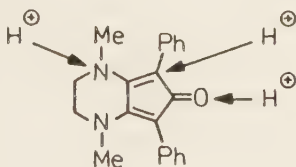
Bei Versuchen, die Cyclopentadienone 79 oder 96 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) am Carbonylsauerstoff zu alkylieren, fand immer Zersetzung statt. Zersetzungsprodukte konnten nicht isoliert werden. Auch Versuche, eventuell entstandene Ethoxycyclopentadienylium-Salze mit sek. Aminen aufzuarbeiten, waren erfolglos.

Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 157a,b

Verb.	$^1\text{H-NMR}-(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
157a	1.33 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 2.03 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.26 s; 6H, NCH_3 3.74 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.74 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.21 q; $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3	1705 1635 1568 1085 1056	268 (4.10) 349 (4.43) 413 (2.97) 436 (3.01) 558 (2.70)
157b	1.33 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 3.26 s; 6H, NCH_3 3.31 s; 6H, NCH_3 3.77 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.18 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3		
	$^{13}\text{C-NMR} (\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]		
157a	14.02 q; OCH_2CH_3 25.29 m; NCH_2CH_2 42.44 q; NCH_3 49.40 m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 54.52 t; NCH_2CH_2	62.00 t; OCH_2CH_3 89.99 s; C-2 153.08 s; C-3 164.65 s; COOEt 168.77 s; C-1	

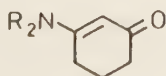
3.4. Protonierung von 76a, 90c und 153b

Das Cyclopentadienon 76a kann an drei verschiedenen Zentren protoniert werden: am Carbonylsauerstoff, am Aminstickstoff und am Enaminkohlenstoff. Als Modellsysteme für 76a bieten sich Enami-

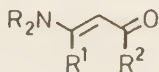


76a

noketone an. Die Umsetzungen von 104 mit Brönsted- und Lewissäuren sind besonders gut untersucht¹³⁴; 104 wird sowohl von Brönsted- als auch Lewissäuren am Carbonylsauerstoff angegriffen. Dagegen wird Enaminoketon 158 je nach eingesetzter Brönstedsäure an verschiedenen Zentren protoniert. Kinetische Untersuchungen der Protonierung von 158 mit wässriger Perchlorsäure ergaben, daß O-Protonierung am schnellsten, C- und N-Protonierung langsamer stattfinden¹³⁵. Mit Chlorwasserstoff findet die Protonierung am Carbonylsauerstoff und am Enaminkohlenstoff statt, mit Tetrafluoroborsäure nur am Enaminkohlenstoff¹³⁶. Einige Enamine lassen sich in einer kinetisch kontrollierten Reaktion bei tiefen



104



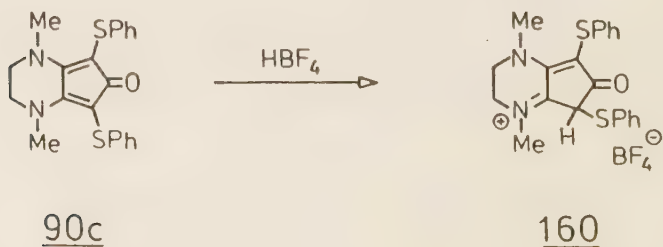
158

Temperaturen am Stickstoff protonieren. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtete man die Umlagerung der Ammoniumsalze (N-H) in die Iminiumsalze (C-H)¹³⁷.

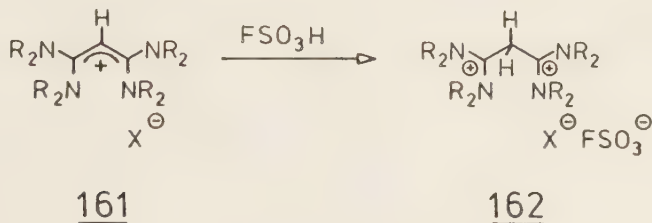
Versetzt man 76a bei Raumtemperatur mit Tetrafluoroborsäure, so kann man nur 159 in guter Ausbeute isolieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 29).



Im Falle der Dimercapto-cyclopentadienone 90 kommt noch die Möglichkeit der Protonierung am Schwefel hinzu. Mit 90c und Tetrafluoroborsäure erhielt man nur ein isolierbares Produkt, und zwar 160 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 29). 90a,b ergeben mit Tetrafluoroborsäure lediglich Öle.



Auch Vinamidinium-Salze lassen sich am Kohlenstoff protonieren, wenn sie genügend elektronenreich wie 161 sind. Aus 161 erhält man mit Fluorsulfonsäure das Dikation 162¹³⁸.



Bei Zugabe von Säure zu 153b in Methylenchlorid färbt sich die Lösung sofort gelb, und es entsteht ein Dikation, das sich am besten als Tetrafluoroborat-Salz 163 isolieren läßt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 29).

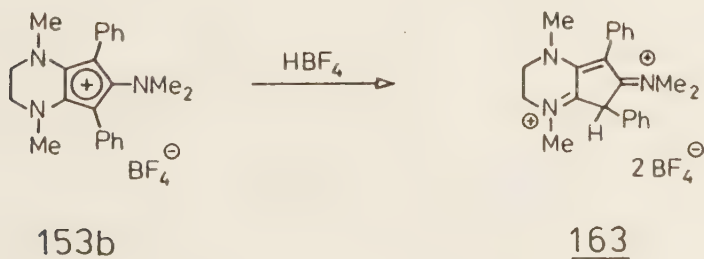
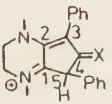


Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 159, 160 und 163

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>159</u>	2.73 s; 3H, NCH_3 3.37 s; 3H, $^*\text{NCH}_3$ 3.64 mc; 2H, $^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.96 mc; 2H, $^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.67 s; 1H, CHPh 7.30 s; 10H, Ar.-H	1707 1673 1618 1600 1084	251 (4.35) 290 (s, 3.61) 400 (3.95)
<u>160</u>	3.08 s; 3H, NCH_3 3.38 mc; 2H, $^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.76 s; 3H, $^*\text{NCH}_3$ 4.00 mc; 2H, $^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.49 s; 1H, CHSPH 6.91 mc; 5H, Ar.-H 7.31 s; 5H, Ar.-H	1714 1685 1606 1083	248 (4.56) 272 (s, 4.26) 297 (s, 3.85) 460 (3.72)
<u>163</u>	2.68 s; 3H, NCH_3 2.76 s; 3H, NCH_3 3.15 s; 3H, NCH_3 3.61 s; 3H, $^*\text{NCH}_3$ 3.79 mc; 2H, $^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.96 mc; 2H, $^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 5.59 s; 1H, CHPh 7.50 s; 5H, Ar.-H 7.57 s; 5H, Ar.-H	1592 1084	273 (4.26) 361 (s, 3.80) 416 (4.12)

Fortsetzung Tabelle 29

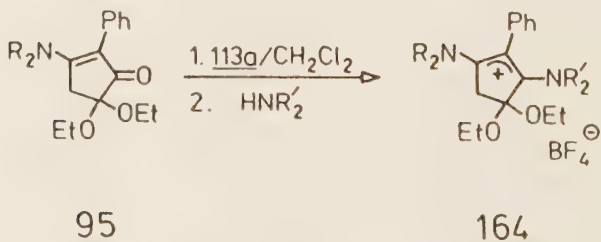
Verb.	^{13}C -NMR (CDCl_3) δ [ppm]			
<u>159</u>	41.50	q; NCH_3	129.82	d; Ar.-C ^a
	45.56	q; $^{\oplus}\text{NCH}_3$	130.52	d; Ar.-C ^a
	47.19	m; $^{\oplus}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	131.18	d; Ar.-C ^a
	52.73	m; $^{\oplus}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	131.36	s; Ar.-C ^a
	53.19	d; C-5	133.21	s; Ar.-C ^a
	127.15	s; C-3	152.23	s; C-2
	128.91	d; Ar.-C ^a	176.07	s; C-4
	129.21	d; Ar.-C ^a	190.79	s; C-1
<u>163</u>	41.68	q; NCH_3	129.91	d; Ar.-C ^a
	45.16	q; NCH_3	130.36	d; Ar.-C ^a
	45.31	q; NCH_3	131.33	d; Ar.-C ^a
	46.71	q; NCH_3	131.33	s; Ar.-C ^a
	48.83	m; NCH_2	132.12	d; Ar.-C ^a
	51.31	d; C-5	153.32	s; C-2
	52.31	m; NCH_2	170.47	s; C-4 ^a
	122.85	s; C-3	171.19	s; C-1 ^a
	129.76	s; Ar.-C ^a		
	^a Zuordnung nicht gesichert 			

Die Strukturen von 159, 160 und 163 sind durch die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten eindeutig belegt. Die Signale der Methinprotonen von 159 bzw. 160 erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.67 bzw. 4.49 ppm. Sie liegen damit in einem für diese Protonen typischen Bereich; z.B. erscheint das Signal des Methinprotons von Triphe-

nylmethan bei 4.70 ppm¹³⁹. Im Spektrum von 163 ist das Signal des Methinprotons, bedingt durch die stärkeren Acceptoren in Nachbarstellung, zu tieferem Feld verschoben; es erscheint bei 5.59 ppm. In den ¹³C-NMR-Spektren von 159 bzw. 163 erscheinen die Signale der C-5-Atome bei 53.19 bzw. 51.31 ppm als Dubletts.

3.5. Versuche zur Ethanolabspaltung aus 164

Die Cyclopentenone 95 lassen sich mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) am Carbonylsauerstoff alkylieren; nach Ersatz der Ethoxygruppe durch sek. Aminogruppen erhält man 164 (spek-



- a $\text{NR}_2 = \text{NR}'_2 = \text{Pyrrolidino}$
- b $\text{NR}_2 = \text{NR}'_2 = \text{Piperidino}$
- d $\text{NR}_2 = \text{Pyrrolidino}, \text{NR}'_2 = \text{Piperidino}$
- e $\text{NR}_2 = \text{Piperidino}, \text{NR}'_2 = \text{Pyrrolidino}$

troscopische Daten siehe Tabelle 30). Es können auch Verbindungen (164d,e) mit verschiedenen Aminogruppen hergestellt werden. Um sicherzustellen, daß bei der Herstellung von 164d,e während der Umsetzung mit Aminen kein Austausch der schon vorhandenen Aminogruppen erfolgt ist, wurden 164a bzw. 164b mit Piperidin

bzw. Pyrrolidin erwärmt. Es erfolgte aber kein Austausch der sek. Aminogruppen untereinander.

Auch der vinylenhomologe Ester 93 wird von 113a am Carbonylsauerstoff alkyliert. Durch Umsetzung des gebildeten Salzes mit Dimethylamin erhält man 164c (spektroskopische Daten siehe Tabelle 30).

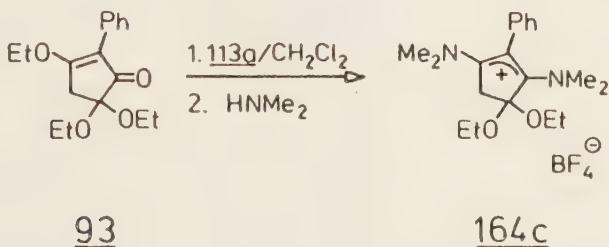


Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 164

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>164a</u>	1.29 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.80 mc; 8H, NCH_2CH_2 2.80 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.23 s; 2H, CH_2 3.82 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.82 dq; $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3 7.33 s; 5H, Ar.-H	1538 1056	324 (s, 4.57) 334 (4.83)

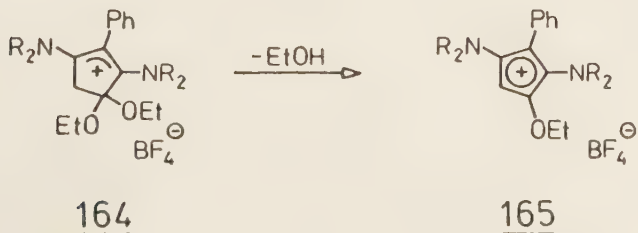
Fortsetzung Tabelle 30

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>164b</u>	1.27 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.63 mc; 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 2.98 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.25 s; 2H, CH_2 3.61 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.77 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.91 mc; 4H, NCH_2CH_2 7.37 s; 5H, Ar.-H	1535 1056	331 (4.68)
<u>164c</u>	1.24 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 2.51 s; 3H, NCH_3 2.63 s; 3H, NCH_3 3.21 s; 2H, CH_2 3.33 s; 3H, NCH_3 3.39 s; 3H, NCH_3 3.57 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.71 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 7.31 s; 5H, Ar.-H	1567 1059	326 (4.58)
<u>164d</u>	1.26 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.60 mc; 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1.80 mc; 4H, NCH_2CH_2 2.78 mc; 4H, NCH_2CH_2 3.20 s; 2H, CH_2 3.60 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.73 q, $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.86 mc; 4H, NCH_2CH_2 7.37 s; 5H, Ar.-H	1540 1080	330 (4.68)

Fortsetzung Tabelle 30

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>164e</u>	1.27 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.27 mc; 10H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 2.75 mc; 2H, NCH_2CH_2 3.03 mc; 2H, NCH_2CH_2 3.23 s; 2H, CH_2 3.64 dq, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3 3.64 mc; 2H, NCH_2CH_2 4.01 mc; 2H, NCH_2CH_2 7.33 s; 5H, Ar.-H	1535 1055	331 (4.67)

Die Vinamidinium-Salze 164 sind farblose Feststoffe. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt hinaus, so werden sie tiefblau. Diese Farbänderung deutet auf die Bildung von 165 hin. Erhitzt

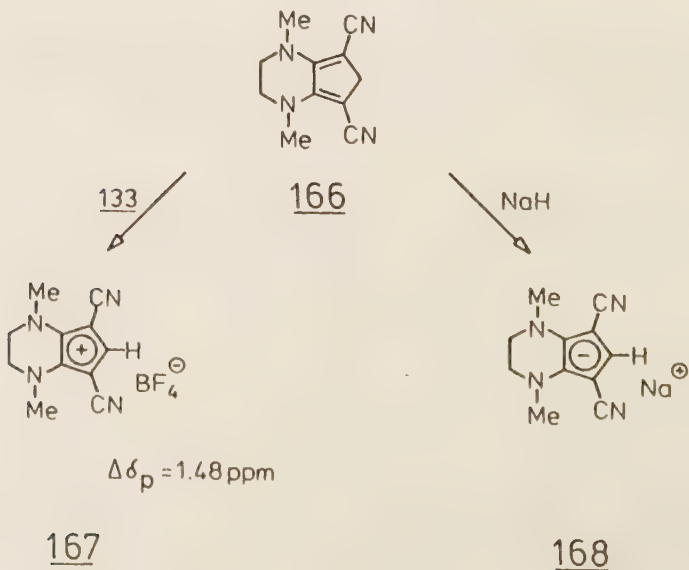


man 164 mit Bortrifluorid-Etherat in Chloroform und gibt anschließend Triethylamin zu⁸⁸, so färbt sich die Lösung ebenfalls tiefblau. Die gleichen Färbungen erhält man, wenn man

164 mit Trimethylsilyljodid und Hexamethyldisilazan⁸⁷ versetzt. Bei keinem der Versuche ließ sich jedoch das Cyclopentadienylum-Salz 165 isolieren. Erhitzt man 164 im Vakuum, so findet entweder keine Reaktion oder bei höherer Temperatur Zersetzung statt.

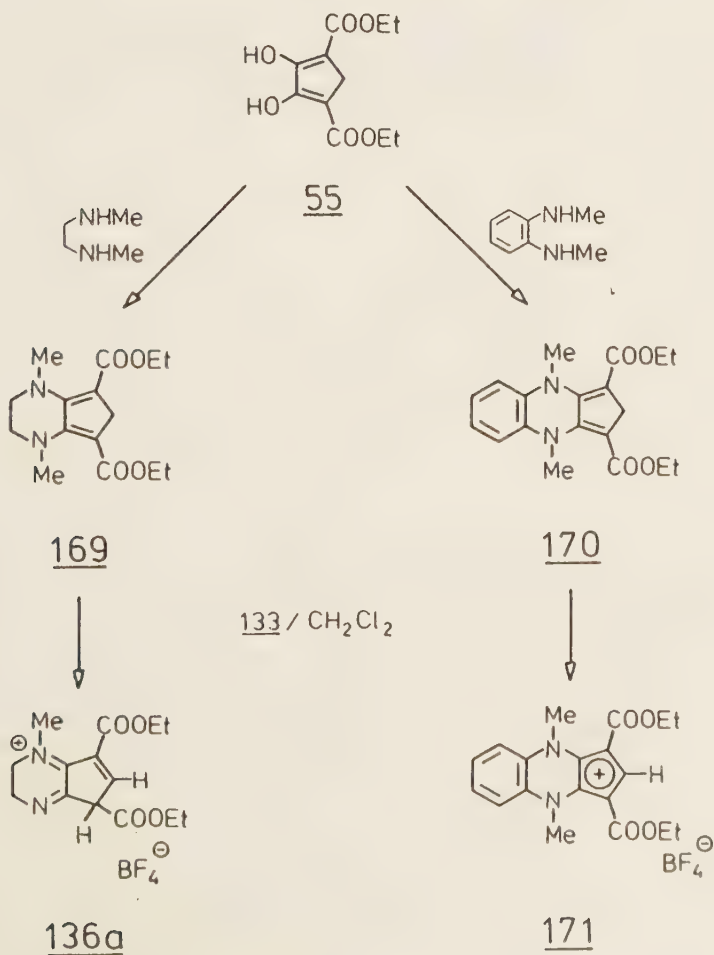
3.6. Oxidation von Cyclopentadienen zu Cyclopentadienylum-Salzen

Aus donor-acceptor-substituierten Cyclopentadienen lassen sich Cyclopentadienylum-Salze herstellen. Erst kürzlich konnte das Cyclopentadien 166 mit Triphenylmethyltetrafluoroborat (133) zu 167 umgesetzt werden¹⁴⁰. Nach Deprotonierung von 166 erhält man



das Cyclopentadienyl-Anion 168. Durch Vergleich mit 168 läßt sich der Anteil der paratropen Verschiebung ($\Delta\delta_p$) des Ringprotons in 167 über die Schäfer-Schneider-Gleichung¹⁰ berechnen; $\Delta\delta_p$ beträgt 1.48 ppm¹⁴⁰.

Cyclopentandion 55 kondensiert mit Ethylendiaminen zu Cyclopentadienderivaten. Mit N,N'-Dimethyl-ethylendiamin (52a) und 55 er-



hält man 169, mit N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (83) das Benzoderivat 170 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 31).

Versetzt man 169 in Methylenchlorid mit Triphenylmethyltetrafluoroborat (133), so färbt sich die Lösung intermediär tiefgrün. Nach einiger Zeit fällt ein Festkörpergemisch aus, von dem ein Bestandteil laut ^1H -NMR-Spektrum die Verbindung 136a sein könnte.

Dagegen erhält man aus 170 nach Hydridabspaltung mit 133 in hervorragender Ausbeute das Cyclopentadienylum-Salz 171 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 32). 171 fällt in Form blauer Nadeln an.

Tabelle 31: Spektroskopische Daten von 169 und 170

Verb.	^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>169</u>	1.27 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 3.16 s; 6H, NCH_3 3.13 s; 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ CH ₂ 4.15 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3	1670 1614 1573	249 (4.10) 322 (4.14) 333 (4.13) 354 (s, 4.04)
<u>170</u>	1.28 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 3.39 s; 6H, NCH_3 3.64 s; 2H, CH ₂ 4.14 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3 6.81 s; 4H, Ar.-H	1691 1625 1606 1592	267 (4.51) 347 (4.14) 394 (4.19)

Fortsetzung Tabelle 31

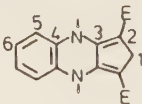
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	
<u>169</u>	14.57 q; OCH_2CH_3 37.20 t; CH_2 42.71 q; NCH_3 50.31 m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	59.28 t; OCH_2CH_3 99.80 s; COOEt 151.38 s; $\text{NC}=\text{C}$ 164.71 s; COOEt
<u>170</u>	14.57 q; OCH_2CH_3 38.68 t; C-1 40.50 q; NCH_2CH_3 59.58 t; OCH_2CH_3 100.14 s; C-2	113.77 d; C-5 122.37 d; C-6 133.03 s; C-4 148.33 s; C-3 164.44 s; COOEt
		

Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 171

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
1.40 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3	1700	235 (4.11)
4.34 q, $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3	1605	268 (s, 4.44)
4.88 s; 6H, NCH_3		286 (4.70)
8.13 mc; 2H, Ar.-H		384 (s, 4.14)
8.45 mc; 2H, Ar.-H		397 (4.24)
9.24 s; 1H, C-H		645 (3.01)

Fortsetzung Tabelle 32

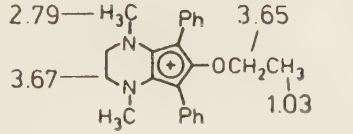
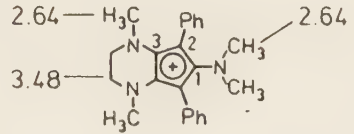
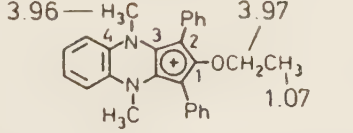
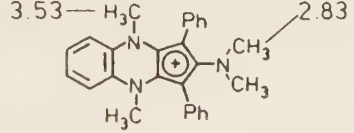
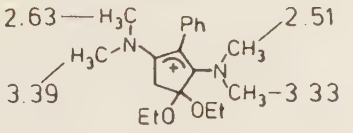
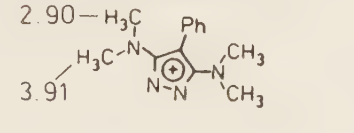
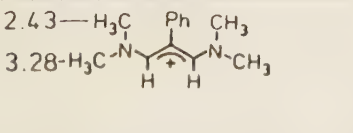
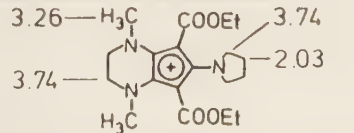
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]			
14.21	q; OCH_2CH_3	130.61	s; C-4
45.29	q; NCH_3	132.28	d; C-6
67.07	t; OCH_2CH_3	143.30	s; C-3
101.85	s; C-2	162.72	s; COOEt
119.68	d; C-5	165.23	d; C-1

3.7. Diskussion der spektroskopischen Daten der Cyclopentadienylium-Salze

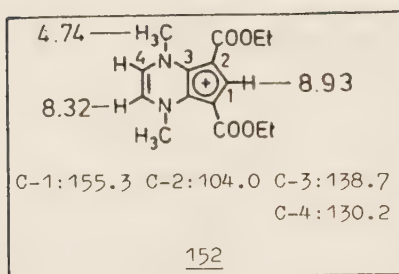
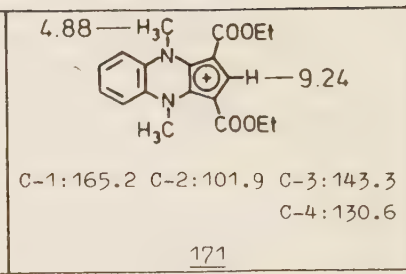
3.7.1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Das Signal der Methyaminoprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von 153b erscheint bei bemerkenswert hohem Feld (siehe Tabelle 33). Im Vergleich zu dem entsprechenden Signal im Spektrum des Cyclopentadienons 76a ist es sogar noch um 0.13 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Protonen des Phenylrestes in 153b geben Anlaß zu einem scharfen Singulett. Bedingt durch die großen Methyaminogruppen stehen die Phenylreste in 153b senkrecht zum Fünfring und die Signale der Methyaminoprotonen werden auf Grund des Anisotropieeffektes der Phenylgruppen zu hohem Feld verschoben. In 164c stehen zwei Methyaminogruppen im positiven Bereich des Anisotropie-Kegels des Phenylrestes; die Signale dieser Protonen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.51 bzw. 2.63 ppm. Die Signale der Protonen außerhalb des Anisotropie-

Tabelle 33: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von Cyclopentadienyl-Kationen und verwandten Systemen (δ [ppm])

2.79 — H_3C 3.65 — OCH_2CH_3 3.67 — H_3C 1.03 — CH_3  <u>147</u>	2.64 — H_3C 2.64 — CH_3 3.48 — H_3C 1.03 — CH_3  C-1: 176.8 C-2: 95.9 C-3: 150.9 <u>153b</u>
3.96 — H_3C 3.97 — OCH_2CH_3 1.07 — CH_3  C-1: 183.4 C-2: 97.3 C-3: 138.6 C-4: 131.8 <u>148</u>	3.53 — H_3C 2.83 — CH_3 1.07 — CH_3  C-1: 171.4 C-2: 98.5 C-3: 140.7 C-4: 127.8 <u>156b</u>
2.63 — H_3C 2.51 — CH_3 3.39 — H_3C 3.33 — CH_3  <u>164c</u>	2.90 — H_3C 3.91 — CH_3 1.07 — CH_3  <u>22</u>
2.43 — H_3C 3.28 — H_3C 1.07 — CH_3  <u>172</u>	3.26 — H_3C 3.74 — COOEt 3.74 — COOEt 2.03 — CH_3  C-1: 168.8 C-2: 90.0 C-3: 153.1 <u>157a</u>

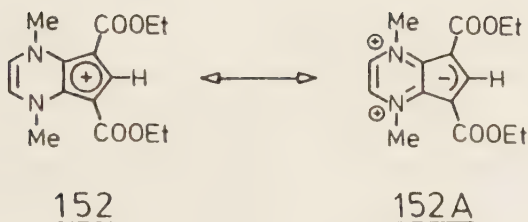
Fortsetzung Tabelle 33

 4.74 — H₃C COOEt H₄ — N — 3 8.32 — H — N — 2 H₃C COOEt 1 — H — 8.93 C-1: 155.3 C-2: 104.0 C-3: 138.7 C-4: 130.2 <u>152</u>	 4.88 — H₃C COOEt H₄ — N — 3 9.24 — H — N — 2 H₃C COOEt 1 — H — 9.24 C-1: 165.2 C-2: 101.9 C-3: 143.3 C-4: 130.6 <u>171</u>
--	--

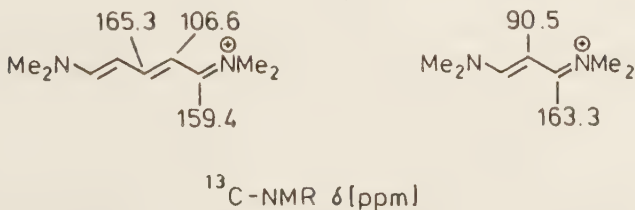
Kegels liegen in dem für Methyliminiumgruppen erwarteten Bereich (siehe Tabelle 33). Gleiche Beobachtungen werden auch beim Diazacyclopentadienyl-Kation 22³⁰ und beim Vinamidinium-Kation 172¹⁴¹ gemacht.

Als Maß, wie viel die Ethylendiamineinheit zur Stabilisierung der positiven Ladung in 147, 153, 154 und 157 beiträgt, kann die chemische Verschiebung der Ethylenprotonen herangezogen werden. Je schwächer der Donor an C-1 ist, bei desto tieferem Feld erscheint das Signal dieser Protonen (siehe Tabelle 23, 26, 28, und 33). Die Donorstärke der Reste an C-1 stuft sich also wie folgt ab: Pyrrolidin > Dimethylamin > Morpholin > Ethoxy. In 157 sind die Signale der Ethylenprotonen verglichen mit denen in 153 und 154 zu tieferem Feld verschoben, was auf den zusätzlichen elektronenziehenden Einfluß der Estergruppen zurückzuführen ist.

Bei sehr tiefem Feld erscheinen die Signale der Methylaminoprotonen in 152 und 171 (siehe Tabelle 33). Zur Beschreibung des Grundzustandes von 152 muß deshalb die mesomere Form 152A herangezogen werden, ähnlich wie beim Cyclopentapyrazin 132 (siehe



dazu Kapitel 2.5.2.1.). Das Signal des Protons an C-1 erscheint im Spektrum von 152 bei 8.93 ppm, in dem von 171 bei 9.24 ppm. Dies deutet darauf hin, daß in 171 sich die positive Ladung mehr als in 152 im Fünfring befindet. Damit stehen auch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen in Einklang. Das Signal von C-1 erscheint in 171 gegenüber 152 um 10 ppm bei tieferem Feld (siehe Tabelle 33). In dem Pentamethin-Kation 173 zeigen die Signale von C-2 und C-3¹⁴² eine ähnliche chemische Verschiebung wie die entsprechenden (C-1, C-2) in 171. Das Signal von C-1 in 171 ist gegenüber dem von C-3 in 173 um 16 ppm zu höherem Feld verschoben.



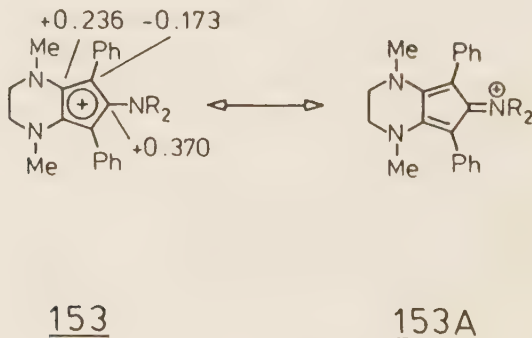
173

174

Allgemein erscheinen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Cyclopentadienyl-Kationen 153, 154, 156 und 157 die Signale von C-1 bei tiefstem und die von C-2 bei höchstem Feld. Das Signal von C-3 erscheint, verglichen mit dem im Trimethin-Kation 174,

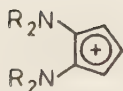
(163.3 ppm)¹⁴² bei höherem Feld.

Für 153 wurden nach HMO die Partialladungen berechnet (C-1: +0.370, C-2: -0.173, C-3: +0.236). Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Verschiebungen der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 33). Die spektroskopischen Ergebnisse (¹H- und ¹³C-NMR) für 153, 154, 156 und 157 deuten darauf hin, daß die positive Ladung, wie in Grenzstruktur 153A dargestellt, besonders stark von der Aminogruppe an C-1 übernommen wird.

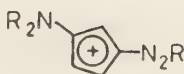


3.7.2. Elektronenspektren

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Cyclopentadienyl-Kationen stelle ein Maß für die HOMO-LUMO-Abstände (ΔE) in diesen Verbindungen dar. Der antiaromatische Charakter ist umso stärker, je kleiner ΔE ist³⁵. In der Einleitung wurden die Modellverbindungen 24 und 25 diskutiert. Cyclopentadienyl-Kationen des Typs 24 zeigen eine ausgeprägtere Antiaromatizität als 25. Für 25 berechnete Fabian³⁴ ein längstwelliges Absorptionsmaximum von 628 nm, für 24 dagegen eines von 1128 nm.



24



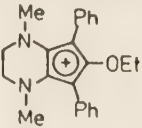
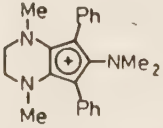
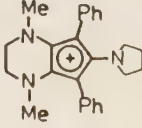
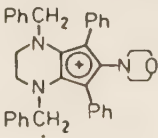
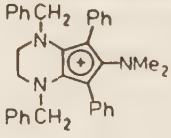
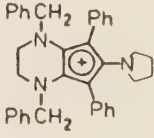
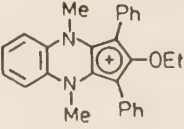
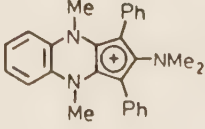
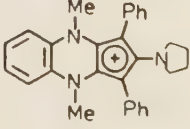
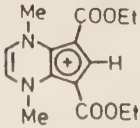
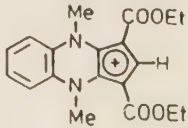
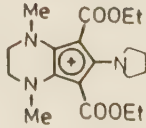
25

Die längstwelligen Banden von 153a,b (siehe Tabelle 34) liegen ungefähr bei der für 25 berechneten Wellenlänge. Durch den schwächeren Donor an C-1 ähnelt 147 mehr der Modellverbindung 24; die längstwellige Bande von 147 ist gegenüber 153 stark bathochrom verschoben (siehe Tabelle 34). Den gleichen, wenn auch schwächer ausgeprägten Effekt beobachtet man bei den Cyclopentadienyl-Kationen 154. In der Reihe 154a < 154b < 154c findet man eine bathochrome Verschiebung (s. Tab. 34). Die Abstufung der Donorstärke der Reste an C-1 stimmt mit der aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten abgeleiteten Reihe (vgl. 3.7.1.) überein.

Gegenüber der längstwelligen Bande von 153 bzw. 154 ist die von 157 hypsochrom verschoben. Dies entspricht dem erwarteten Einfluß von Acceptorresten auf das längstwellige Maximum von Cyclopentadienyl-Kationen (vgl. Einleitung, 31-34).

Im Gegensatz zu 147, 153, 154 und 157, bei denen es sich um $(4n)\pi$ -Systeme handelt, sind die Verbindungen 148, 152, 156 und 171 als $(4n+2)\pi$ -Systeme aufzufassen. Durch die Angliederung eines Benzolringes (148, 156) an das Cyclopentadienyl-Kation werden die längstwelligen Banden von 147 und 153 hypsochrom verschoben. Der gleiche Effekt wurde schon bei den Cyclopentadienonen 76a und 84 (siehe Kapitel 1.4.2.) bzw. den Cyclopentadienimininen 129, 112 und 132 beobachtet (siehe Kapitel 2.5.2.2.). Ein Vergleich der längstwelligen Bande von 152 mit der von 171 (siehe Tabelle 34) zeigt die vergleichsweise größere Störung des Cyclopentadienylkation-Systems durch Angliederung einer Doppelbindung. Das längstwellige Maximum von 152 erscheint gegenüber dem von 157a bei kleinerer, das von 171 jedoch bei größerer Wellenlänge.

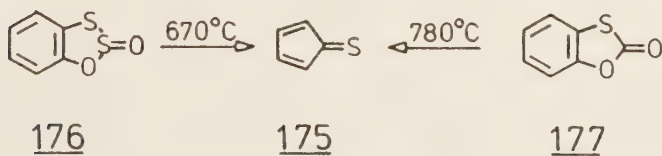
Tabelle 34: Längstwellige Absorptionsmaxima der
Cyclopentadienyl-Kationen $\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$)

 735 <u>147</u>	 624 (2.71) <u>153b</u>	 620 (2.70) <u>153a</u>
 641 (2.96) <u>154c</u>	 626 (2.93) <u>154b</u>	 614 (2.79) <u>154a</u>
 623 (2.75) <u>148</u>	 524 (2.79) <u>156b</u>	 519 (2.87) <u>156a</u>
 534 (2.80) <u>152</u>	 645 (3.01) <u>171</u>	 558 (2.70) <u>157a</u>

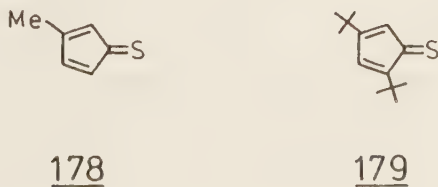
4. Reaktionen der Cyclopentadienylum-Salze mit Nucleophilen

4.1. Synthese von Cyclopentadienthionen

Cyclopentadienthion (175) wurde 1981 durch sein Photoelektronenspektrum nachgewiesen¹⁴³. Es entsteht durch Gasphasenpyrolyse von 1,2,3-Benzooxadithiol-2-oxid (176) oder 1,3-Benzoxathiol-2-on (177). Schon früher wurden Derivate von 177 mit Licht ei-

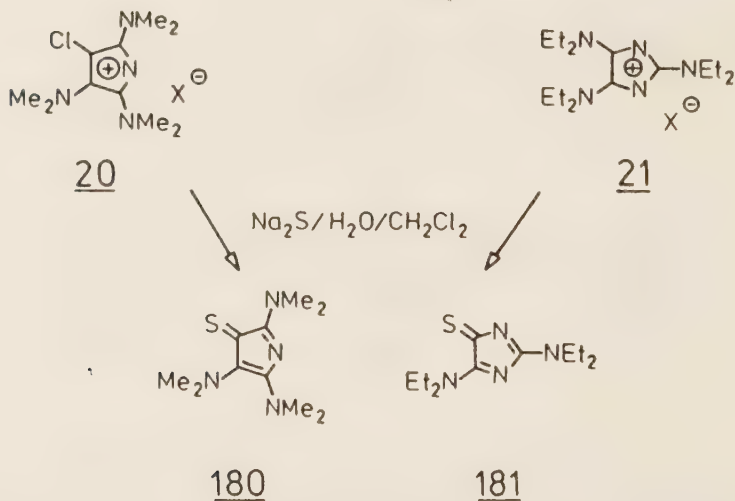


ner Wellenlänge von 280-340 nm in einer Matrix bei 77 K bestrahlt. Dabei erhielt man neben anderen Produkten solche, dessen Elektronenspektren längstwellige Banden bei 750 nm aufwiesen. Die Autoren ordneten diese Banden den substituierten Cyclopentadienthionen 178 und 179 zu¹⁴⁴. Wie 175 konnten auch 178 und 179 nicht isoliert werden.



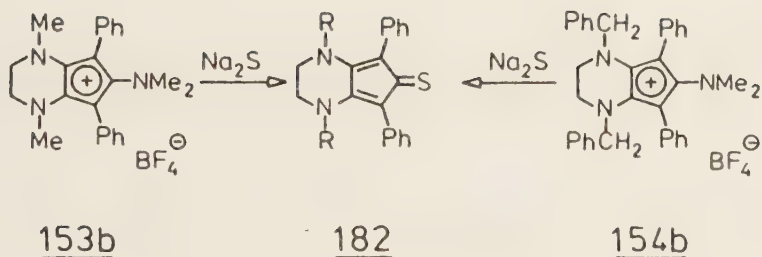
Die Aza- bzw. Diazacyclopentadienthione 180 und 181 sind dagegen stabil. M. Junius erhielt sie durch Thiolyse der Azacyclopenta-

dienylium-Salze 20 bzw. 21²⁸. In diesen Fällen wurde die Thio-
lyse mit Natriumsulfid in dem Zweiphasengemisch Wasser-Methylen-



chlorid durchgeführt. Literaturbekannt sind Thiolyse von Al-
koxypropeniminium- bzw. Vinamidinium-Salzen mit Natriumsulfid
oder -hydrogensulfid in Alkoholen als Lösungsmittel oder mit
Schwefelwasserstoff in Dimethylformamid¹⁴⁵⁻¹⁴⁷.

Rührt man die Cyclopentadienylium-Salze 153b oder 154b sechzehn
Stunden lang mit einem Überschuß an Natriumsulfid in Wasser/Me-
thylenchlorid, so erhält man die Cyclopentadienthione 182 in
sehr guten Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35).



- a R = Me
b R = CH_2Ph

Auf gleiche Weise läßt sich aus 148 das Cyclopentadienthion 183 herstellen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35). Die Thio-
ketone 182 fallen als blaue, 183 als türkis metallisch-glänzen-
de Blättchen an.

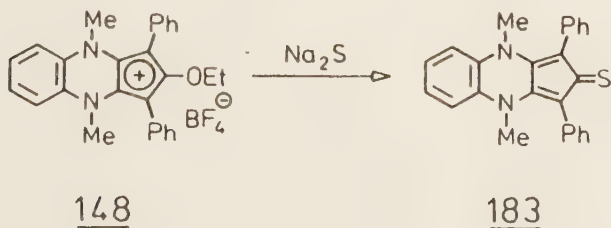


Tabelle 35: Spektroskopische Daten von 182 und 183

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>182a</u>	2.65 s; 6H, NCH_3 3.24 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.23 s; 10H, Ar.-H	1589 1180 (C=S)	302 (4.14) 387 (4.53) 626 (2.72) (CHCl_3) 304 (4.14) 389 (4.49) 642 (2.73) (CH_3CN)
<u>182b</u>	3.14 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.18 s; 4H, NCH_2Ph 7.16 mc; 20H, Ar.-H	1576 1195 (C=S)	300 (4.10) 388 (4.56) 638 (2.80) (CHCl_3) 302 (4.10) 389 (4.53) 647 (2.80) (CH_3CN)
<u>183</u>	3.38 s; 6H, NCH_3 7.21 mc; 4H, Ar.-H 7.21 s; 10H, Ar.-H	1600 1592 1210	293 (4.61) 426 (s, 4.28) 450 (4.65) 478 (4.78) (CHCl_3)

Fortsetzung Tabelle 35

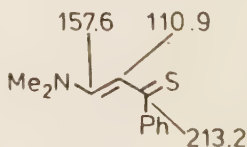
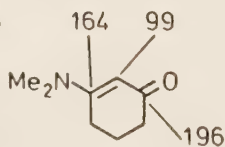
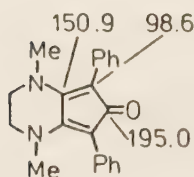
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]			
<u>182a</u>	41.94	q; NCH_3	132.65	d; Ar.-C ^a
	50.34	m; NCH_2	135.91	s; Ar.-C ^a
	107.88	s; C-2	150.28	s; C-3
	126.17	d; Ar.-C ^a	224.80	s; C-1
	126.86	d; Ar.-C ^a		
	^a Zuordnung nicht gesichert			

Aus dem Vergleich der IR-Spektren von 182 und 183 (siehe Tabelle 35) mit denen der entsprechenden Cyclopentadienone 76a und 84 (siehe 1.4.1.) läßt sich ableiten, daß die Thioketonbande von 182 und 183 bei ca. 1200 cm^{-1} liegt. Sie erscheint im Bereich der von vinylenhomologen Thioamiden ($1170\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$)¹⁴⁸. Die längstwelligen Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren der Cyclopentadienthione sind im Vergleich mit denen der Cyclopentadienone bathochrom verschoben (siehe Tabelle 35 und Kapitel 1.4.2.). Eine analoge Bathochromie beobachtet man auch bei vinylenhomologen Thioamiden¹⁴⁸. Die längstwelligen Banden von α,β -ungesättigten Thiocarbonylverbindungen rühren normalerweise von einem $n\rightarrow\pi^*$ -Übergang her⁹⁵. Die aus diesen Übergängen resultierenden Banden haben einen kleinen Extinktionskoeffizienten und weisen beim Wechsel von unpolaren zu polaren, protischen Lösungsmitteln eine hypsochrome Verschiebung auf. Auf Grund der bei 182 gefundenen bathochromen Verschiebung der längstwelligen Banden beim Wechsel von Chloroform zu Acetonitril (siehe Tabelle 35) dürfte es sich hier um $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergänge handeln.

Die Tatsache, daß die längstwellige Bande von 183 bei kürzerer

Wellenlänge erscheint als die von 182, läßt sich mit der schon in Kapitel 1.4.2. diskutierten Benzoanellierung erklären.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 182a (siehe Tabelle 35) sind die Signale von C-1 und C-2 gegenüber den entsprechenden von 76a zu hohem Feld verschoben. Bei dem vinylenhomologen Amid 104¹⁰² und dem Thioamid 184^{149,150} findet man analoge chemische Verschiebungen.



^{13}C -NMR δ [ppm]

76a

104

184

4.2. Umgepolte Fulvene

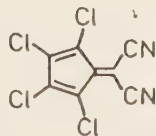
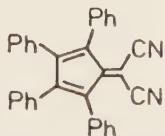
4.2.1. Allgemeines

Fulvene^{151,152} sind gekreuzt konjugierte Isomere des Benzols. Sie nehmen eine Mittelstellung zwischen Benzol (Aromat) und Hexatrien (Olefin) ein; von Dewar werden sie als Nichtaromaten bezeichnet¹⁵³. Der Bindungszustand der Fulvene läßt sich durch die mesomeren Formeln 185A und 185B beschreiben¹⁵⁴. Die Beteiligung der dipolaren Struktur 185B beträgt im Grundzustand für

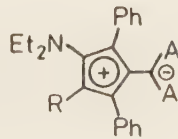
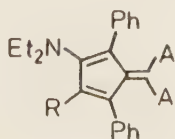


$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ Alkyl, Aryl nur 5-10 %. Sind die Reste R Donoren, gewinnt 185B stark an Bedeutung^{155,156}. So ist z.B. 185B für $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{NMe}_2$ mit ca. 25 % am Grundzustand beteiligt¹⁵⁷.

Auch Fulvene, bei denen wie in 186¹⁵⁸ und 187¹⁵⁹ R^1 und R^2 Acceptorreste sind, wurden hergestellt. Durch Donorrest am Fünf-



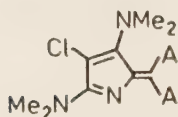
ring wie z.B. in 188 erhält man "umgepolte" Fulvene. Ihre Polarisierung ist der der Fulvene entgegengesetzt.^{160,161} Fulvene



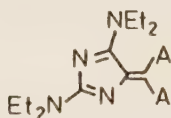
A = Acceptorreste

R = Ph, Me, NEt_2

des Typs 188 sind wie Cyclopentadienon-Derivate potentiell antiaromatisch. Eine ebensolche inverse Polarisierung zeigen die Aza- bzw. Diazafulvene 189¹⁶² und 190²⁹, die durch Umsetzung



189

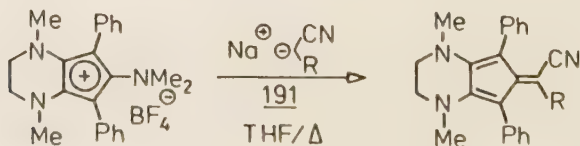


190

von Aza- und Diazacyclopentadienylium-Salzen mit Anionen von Malonsäurederivaten hergestellt wurden.

4.2.2. Umsetzungen von Cyclopentadienylium-Salzen mit methylenaktiven Verbindungen

Erhitzt man 153b kurz mit Natrium-Malodinitril (191a) in Tetrahydrofuran, so erhält man nach wässriger Aufarbeitung das Fulven 192a (spektroskopische Daten siehe Tabelle 36). Mit Natrium-

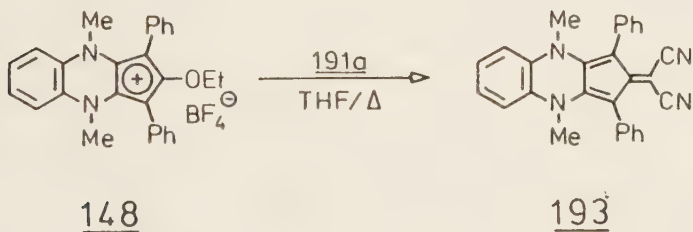


153b

192

- a R- CN
b R- COOMe

Cyanessigsäuremethylester reagiert 153b ebenfalls, das resultierende Fulven 192b läßt sich jedoch nicht reinigen. Von 192b erhielt man nur ein ^1H -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 36). Bei Versuchen mit anderen Malonsäurederivaten konnten keine Fulvene isoliert werden. Vermutlich liegt dies an der sterischen Hinderung durch die Phenylgruppen in 153b, denn 192a ist sehr stabil. Durch Umsetzung von 148 mit 191a in Tetrahydrofuran läßt sich 193 herstellen. Nach Umkristallisieren aus Essigester-Chloro-



form fällt 193 in Form grün-schimmernder Nadeln an (spektroskopische Daten siehe Tabelle 36).

Zur Herstellung des Fulvens 194 aus 157b und 191a wird das Reaktionsgemisch vorteilhafter bei Raumtemperatur zwei Tage lang gerührt. 194 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 36) ist verglichen mit 192a weniger stabil.

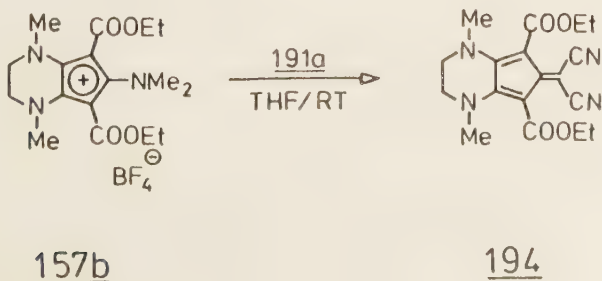
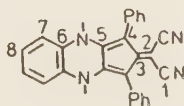


Tabelle 36: Spektroskopische Daten von 192, 193 und 194

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>192a</u>	2.53 s; 6H, NCH_3 3.07 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.27 s; 10H, Ar.-H	2204 2195 1608	391 (4.58) 406 (s, 4.50) 508 ((s, 2.57) 607 (2.86) (CHCl_3) 394 (4.56) 410 (s, 4.48) 506 (s, 2.52) 612 (2.91) (CH_3CN)
<u>192b</u>	2.53 s; 6H, NCH_3 2.96 s; 3H, COOCH_3 3.20 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.20 s; 5H, Ar.-H 7.31 s; 5H, Ar.-H		
<u>193</u>	3.47 s; 6H, NCH_3 7.30 s; 4H, Ar.-H 7.50 s; 10H, Ar.-H	2198 1608 1581	282 (4.42) 434 (s, 4.27) 458 (4.62) 488 (4.73) 585 (s, 2.85) (CHCl_3)

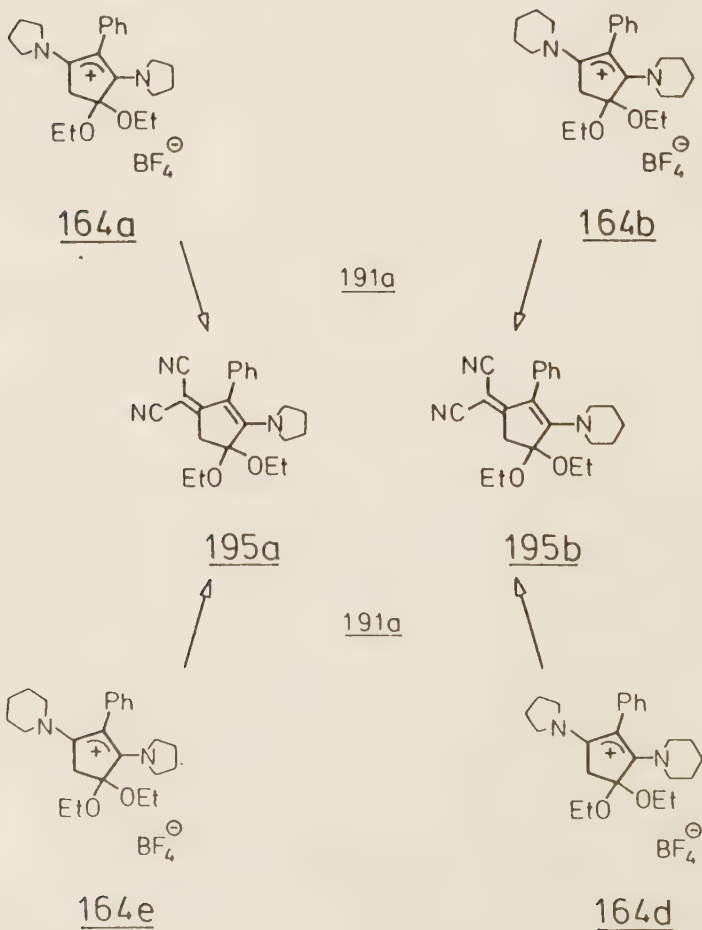
Fortsetzung Tabelle 36

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>194</u>	1.33 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 3.13 s; 6H, NCH_3 3.42 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.21 q; $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3	2205 2194 1700 1616 1517	250 (4.08) 268 (4.07) 395 (4.47) 413 (s, 4.37) 473 (3.76) 495 (3.76) 589 (s, 2.65) (CHCl_3)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>192a</u>	41.34 q; NCH_3 50.43 m; NCH_2 66.24 s; C-2 100.62 s; C-1 115.01 s; C-1 127.85 d; Ar.-C ^a	128.30 d; Ar.-C ^a 133.36 d; Ar.-C ^a 133.91 s; Ar.-C 145.33 s; C-5 169.53 s; C-3	
<u>193</u>	36.74 q; NCH_3 65.94 s; C-2 102.47 s; C-4 113.92 d; C-7 115.34 s; C-1 123.31 d; C-8	128.43 d; Ar.-C ^a 128.97 d; Ar.-C ^a 133.30 d; Ar.-C ^a 133.94 s; Ar.-C 137.19 s; C-5 165.59 ; C-3	
	^a Zuordnung nicht gesichert		



4.2.3. Synthese des Fulvens 196

Mit Natrium-Malodinitril (191a) erhält man aus den cyclischen Vinamidinium-Salzen 164 die Merocyanine 195 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 37). Zum Strukturbeweis für 195 wurden die Vinamidinium-Salze 164d,e ebenfalls mit 191a unter den gleichen



Reaktionsbedingungen umgesetzt. Aus 164d erhielt man 195b, aus 164e dagegen 195a. Die aus verschiedenen Ausgangsverbindungen hergestellten Merocyanine 195 ergaben identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren; die Mischschmelzpunkte zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung. Aus 195b kann man Ethanol abspalten. Dazu wird 195b mit Bortrifluorid-Etherat⁸⁸ in Methylenchlorid eine Stunde lang gerührt und anschließend Triethylamin zugegeben. Dies wird mit je einem halben Äquivalent der Reagenzien wiederholt. Nach Umkristallisieren aus Essigester erhält man das Fulven 196 als blauviolette Nadeln in guter Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 37).

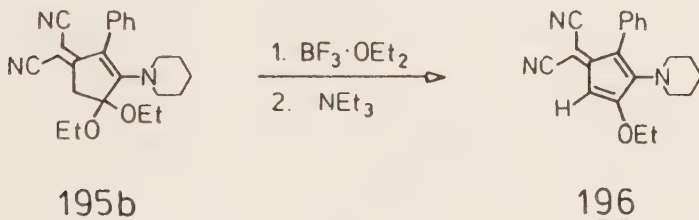


Tabelle 37: Spektroskopische Daten von 195a,b und 196

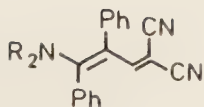
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>195a</u>	1.23 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.75 mc; 4H, NCH_2CH_2 2.83 mc; 2H, NCH_2CH_2 3.10 s; 2H, CH_2 3.48 q; $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.62 q; $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 3.92 mc; 2H, NCH_2CH_2 7.27 mc; 5H, Ar.-H	2202 2190 1609	239 (3.67) 278 (s, 3.19) 371 (s, 4.70) 383 (4.81)

Fortsetzung Tabelle 37

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>195b</u>	1.25 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 1.37 mc; 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 3.10 s; 2H, CH_2 3.53 dq; $\underline{J}=7$ Hz; 4H, OCH_2CH_3 3.53 mc; 4H, NCH_2CH_2 7.37 mc; 5H, Ar.-H	2200 1600	372 (s, 4.72) 383 (4.81)
<u>196</u>	1.44 t; $\underline{J}=7$ Hz; 3H, OCH_2CH_3 1.56 mc; 6H, NCH_2CH_2 3.30 mc; 4H, NCH_2CH_2 4.07 q; $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 5.43 s; 1H, CH 7.20 mc; 5H, Ar.-H	2210 2200 1612 1600	289 (3.77) 370 (4.40) 575 (3.64)

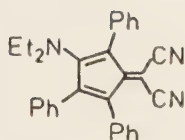
4.2.4. Diskussion

In den IR-Spektren der Fulvene 192a, 193, 194 und 196 (siehe Tabelle 36 und 37) sieht man die für konjugierte Nitrile (vgl. z.B. 197¹⁶³ und 195a) typischen Banden bei $2220\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$.



197

IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 2200, 2195 \text{ cm}^{-1}$

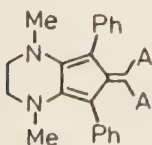


188

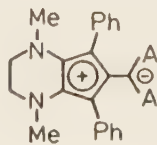
UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ (3.57)
(CH₃CN)

Das Elektronenspektrum von 192a zeigt eine längstwellige Bande bei 612 nm; sie entspricht damit der von 188¹⁶⁰. Die Differenz der längstwelligen Absorptionsmaxima von 193 und 192a beträgt nur noch 22 nm (siehe Tabelle 36). Die Benzoanellierung bewirkt also scheinbar bei den Fulvene keine so starke Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes wie bei den Cyclopentadienonen (siehe Kapitel 1.4.2.). Da aber die längstwellige Bande von 193 nur als Schulter mit kleinem Extinktionskoeffizienten erscheint, dürfte das tatsächliche Maximum bei kürzerer Wellenlänge liegen.

Eine Abschätzungsmöglichkeit für die Bedeutung der dipolaren Grenzstruktur 192B liefern die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebun-



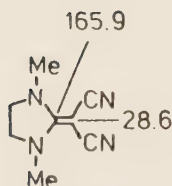
192A



192B

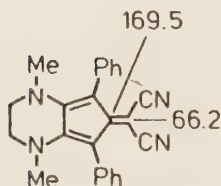
gen der Signale von C-2 und C-3. Die stärkste Polarisierung einer Doppelbindung findet man bei dem "pushpull"-Ethylen 198;

^{13}C -NMR δ [ppm]



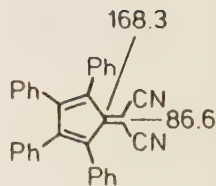
198

$$\Delta \delta_{2,3} = 137.3 \text{ ppm}$$



192a

$$\Delta \delta_{2,3} = 103.3 \text{ ppm}$$



186

$$\Delta \delta_{2,3} = 81.7 \text{ ppm}$$

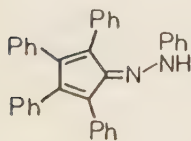
die Verschiebungsdifferenz der Signale von C-2 und C-3 ($\Delta \delta_{2,3}$) beträgt hier 137.3 ppm¹⁶⁴. Für das schwach polarisierte Fulven 186 beträgt die Verschiebungsdifferenz 81.7 ppm. Mit $\Delta \delta_{2,3} = 103.3 \text{ ppm}$ liegt 192a zwischen 198 und 186. Die dipolare Grenzstruktur 192B dürfte demnach maßgeblich am Grundzustand beteiligt sein. Gleiches gilt für 193 ($\Delta \delta_{2,3} = 99.7 \text{ ppm}$).

4.3. Umsetzungen von Cyclopentadienylum-Salzen mit N-Nucleophilen

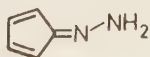
4.3.1. Allgemeines

Nur eine erstaunlich begrenzte Anzahl von "Carbonyl"-Derivaten der Cyclopentadienone ist bekannt. So konnten z.B. einige wenige Cyclopentadienimine hergestellt werden, meist aus substituierten Cyclopentadienen (siehe dazu 2.1.).

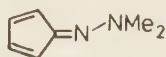
Direkt aus Cyclopentadienonen zugänglich sind p-Nitro- bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazone¹⁶⁶. Bei der Umsetzung von Tetracyclon (36) mit Hydrazin oder Phenylhydrazin findet Reduktion zum Cyclopentenon statt¹⁶⁷. Die Phenylhydrazone von Cyclopentadienone erhält man jedoch durch Reaktion von Diazocyclopentadienen mit Phenyllithium¹⁶⁸. Auf diese Weise wurde z.B. 199¹⁶⁹ hergestellt. Diazocyclopentadiene lassen sich auch reduzieren. Cyclopentadienonhydrazon 200^{170,171} ist aus Diazocyclopentadien



199



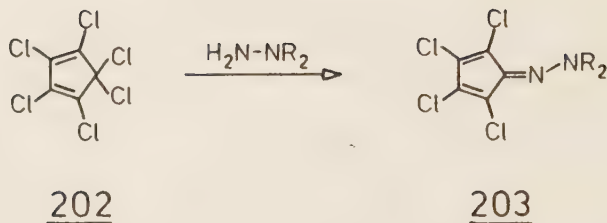
200



201

und Lithiumalanat zugänglich. Das Cyclopentadienon-N,N-dimethylhydrazon (201) erhält man aus Natrium-cyclopentadienid und Trimethylnitrosoimmonium-Methylsulfat¹⁷².

Sehr leicht reagiert Hexachlorcyclopentadien (202) mit Hydra-

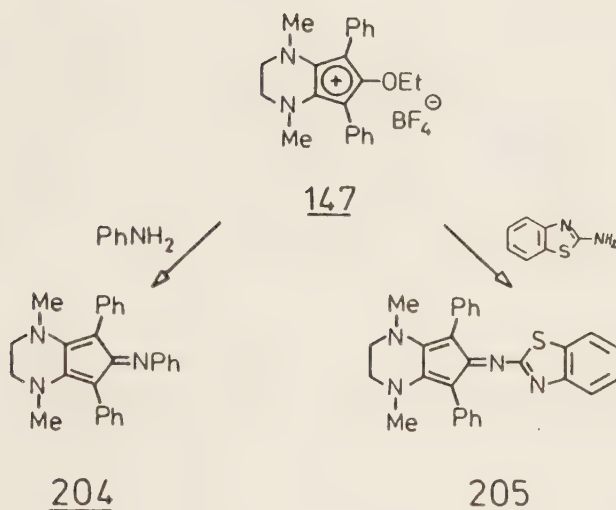


zinen. Die intensiv roten Hydrazone 203 lassen sich so einfach herstellen¹⁷³.

Donorsubstituierte Cyclopentadienonhydrazone sind bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben. Aus Cyclopentadienylum-Salzen und Hydrazinen sollten sich diese Verbindungen jedoch synthetisieren lassen.

4.3.2. Umsetzungen mit prim. Aminen

Triaminocyclopentadienylum-Salze wie 153 reagieren nicht mit prim. Aminen, Ethoxycyclopentadienylum-Salz 147 dagegen sehr leicht. So erhält man aus 147 mit einem Überschuß an Anilin das Cyclopentadienimin 204 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 38). Setzt man 147 mit 2-Aminobenzthiazol um, so kann man 205 isolieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 38).



Von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113b) wird 205 am Benzthiazolring N-alkyliert. Führt man die Reaktion in Methylenchlorid durch und überschichtet anschließend mit Ether, so fällt 206 in guter Ausbeute als braunes Pulver aus (spektroskopische Daten siehe Tabelle 38).

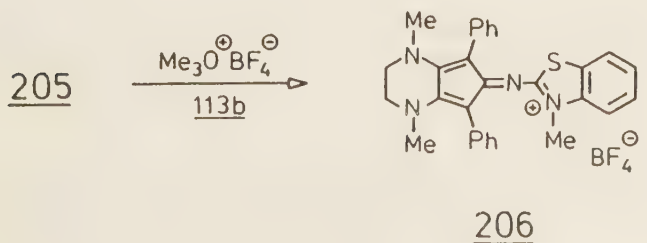
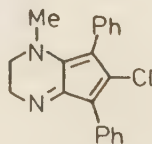


Tabelle 38: Spektroskopische Daten von 204, 205 und 206

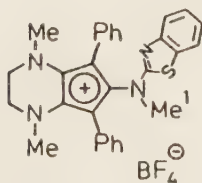
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
<u>204</u>	2.50 mc; 6H, NCH_3 3.13 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 6.27- m; 15H, Ar.-H -7.23 m; 15H, Ar.-H	1603 1575	316 (4.49) 396 (3.49) 439 (s, 3.31)
<u>205</u>	2.53 s; 6H, NCH_3 3.12 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 6.74- m; 14H, Ar.-H -7.37 m; 14H, Ar.-H	1604 1567	287 (4.27) 336 (4.49) 393 (s, 3.77) 450 (s, 3.51)
<u>206</u>	2.86 s; 6H, NCH_3 3.43 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 3.60 s; 3H, $^{\oplus}\text{NCH}_3$ 7.05 s; 5H, Ar.-H 7.13 mc; 4H, Ar.-H 7.18 s; 5H, Ar.-H	1599 1550 1084	299 (4.35) 422 (4.21)

Im Elektronenspektrum erscheinen die längstwelligen Absorptionsmaxima der Cyclopentadienimin-Derivate 204 und 205 gegenüber dem Maximum von 127 (526 nm) bei kürzerer Wellenlänge (siehe Ta-

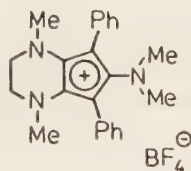


belle 38). Im Vergleich mit 127 ist der Chromophor in 204 und 205 um eine Ethyleneinheit kürzer.

Bei der Umsetzung von 205 mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113b) ist auch die Alkylierung am exocyclischen Iminstickstoff zu 207 denkbar. Das Signal der Protonen der Methylgruppe Me¹ von 207 sollte im ¹H-NMR-Spektrum bei ungefähr gleichem Feld erscheinen wie das entsprechende von 153b. Auch die längst-



207

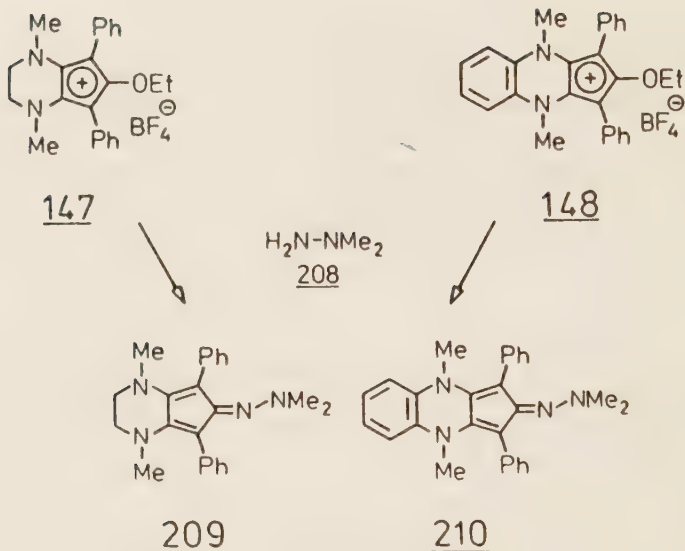


153b

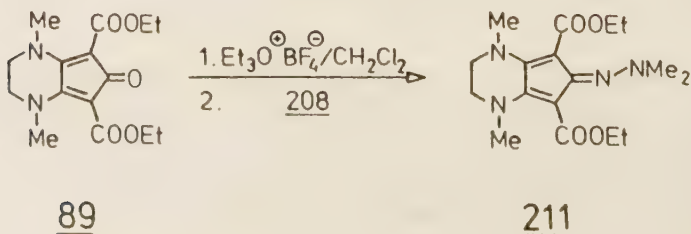
wellige Bande von 207 sollte im Elektronenspektrum bei ungefähr gleicher Wellenlänge wie die von 153b zu finden sein. Die gemessenen spektroskopischen Daten von 206 (siehe Tabelle 38) schließen die mögliche Struktur 207 jedoch aus.

4.3.3. Umsetzungen mit Hydrazinen

Wie mit sek. und prim. Aminen setzen sich die Ethoxycyclopentadienylum-Salze auch mit Hydrazinen um. Durch Einwirkung von N,N-Dimethylhydrazin (208) auf 147 bzw. 148 erhält man die Hydrazone 209 bzw. 210 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 39). 209 isoliert man als orange, 210 als gelbe Nadeln.



Zur Herstellung des Hydrazons 211 bereitet man aus Cyclopentadienon 89 und Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) das Ethoxycyclopentadienyl cation-Salz in Lösung und versetzt dieses mit 208. Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Toluol erhält man 211 in Form hellroter Nadeln (spektroskopische Daten siehe Tabelle 39).



Mit einem Überschuß von Hydrazin läßt sich aus 147 das Azin 212 herstellen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 39), eine neue Verbindung vom Typ der Azaviolene^{174,175}.

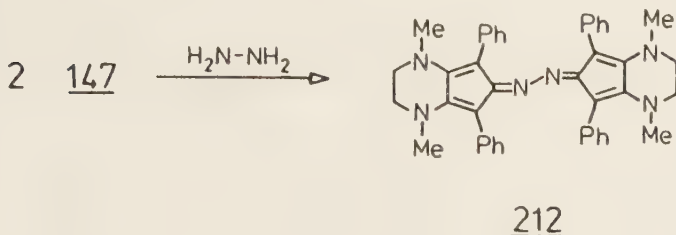


Tabelle 39: Spektroskopische Daten von 209-212

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>209</u>	2.03 s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.38 s; 3H, NCH_3 2.51 s; 3H, NCH_3 3.08 s; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 7.13 mc; 10H, Ar.-H	1636 1596	311 (4.40) 414 (3.67) 515 (s, 2.76)
<u>210</u>	2.10 s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.99 s; 3H, NCH_3 3.13 s; 3H, NCH_3 6.89 s; 4H, Ar.-H 7.33 mc; 10H, Ar.-H	1636 1608	284 (4.52) 393 (4.25) 413 (4.28) 438 (4.27)

Fortsetzung Tabelle 39

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
<u>211</u>	1.31 t, $\underline{J}=7$ Hz; 6H, OCH_2CH_3 2.41 s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2.95 s; 3H, NCH_3 3.09 s; 3H, NCH_3 3.30 mc; 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 4.09 q; $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3 4.20 q; $\underline{J}=7$ Hz; 2H, OCH_2CH_3	1710 1688 1606 1567	315 (4.37) 419 (3.29)
<u>212</u>	2.20 s; 6H, NCH_3 2.41 s; 6H, NCH_3 3.20 s; 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 6.90 mc; 2OH, Ar.-H	1595	251 (4.38) 310 (4.41) 359 (4.30) 426 (4.34) 551 (s, 3.43)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
<u>209</u>	41.77 q; NCH_3 41.98 q; NCH_3 48.43 q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 50.73 m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 51.01 m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 96.05 s; C-2,5 ^a 105.28 s; C-2,5 ^b 124.85 d; ^b 125.03 d; ^b	125.72 d; 126.40 d; 132.09 d; 132.21 d; 135.82 s; 138.97 s; 143.42 s; C-3,4 147.36 s; C-3,4 161.84 s; C-1	b b b b b b a a a

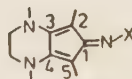
Fortsetzung Tabelle 39

Verb.	$^{13}\text{C-NMR (CDCl}_3\text{)}$ δ [ppm]				
<u>210</u>	37.59	q; NCH_3	126.24	d;	b
	38.19	; NCH_3	126.88	d;	b
	48.31	q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	131.18	s;	b
	97.65	s; C-2,5 a	131.64	s;	b
	104.80	s; C-2,5 a	132.03	d;	b
	112.43	d; b	132.15	d;	b
	112.89	d; b	135.27	s;	b
	120.64	d; b	137.85	s; C-3,4	a
	121.31	d; b	138.24	s;	b
	125.40	d; b	141.83	s; C-3,4	a
	125.70	d; b	161.50	s; C-1	'
<u>211</u>	14.15	q; OCH_2CH_3	60.58	t; OCH_2CH_3	
	14.48	q; OCH_2CH_3	91.02	s; C-2,5	a
	39.41	q; NCH_3	93.62	s; C-2,5	a
	42.95	q; NCH_3	144.36	s; C-3,4	a
	47.86	q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	152.99	s; C-3,4	a
	49.13	m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	164.23	s; C-1	a
	50.16	m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	165.80	s; COOEt	a
	59.70	t; OCH_2CH_3	167.83	s; COOEt	a
<u>212</u>	41.22	q; NCH_3	126.49	d;	b
	42.13	q; NCH_3	131.76	d;	b
	50.95	m; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	132.33	d;	b
	97.29	s; C-2,5 a	135.39	s;	b
	105.31	s; C-2,5 a	137.75	s;	b
	124.37	d; b	141.87	s; C-3,4	a
	125.15	d; b	146.69	s; C-3,4	a
	126.03	d; b	152.87	s; C-1	

Fortsetzung Tabelle 39

^aZuordnung nicht gesichert

^baromatische Kohlenstoffe,
nicht zuordbar



Aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren können die Signale der Methylprotonen der Hydrazinreste von 209-211 zugeordnet werden (siehe Tabelle 39). Diese Methylsignale erscheinen, verglichen mit dem entsprechenden im Spektrum von 201 (3.3 ppm)¹⁷² bei hohem Feld. Die Lage des Methylsignals von 201 wird durch den großen Anteil der mesomeren Formel 201B am Grundzustand erklärt.



Dagegen sind die Cyclopentadienonhydrazone 209-211 ähnlich den Fulvenen 192, 193 als "umgepolte" Azafulvene zu betrachten.

C Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

^1H -Kernresonanzspektrometer EM 360 (Varian; 60 MHz) und
WP 80 (Bruker; 80 MHz)

^{13}C -Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker; 20 MHz)

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Perkin-Elmer)
Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Büchi); die Schmelzpunkte wurden
in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften 176 absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Wenn bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder im experimentellen Teil angegeben wurden, so sind diese Chemikalien im Handel erhältlich.

1) Cyclopentan-1,2,4-trion-3,5-dicarbonsäurediethylester (64)

Zu einer Lösung von 2.36 g (21 mmol) Kalium-tert-butylat und 1.49 ml (11 mmol) Diethyloxalat (63) in 100 ml wasserfreiem Ether wurden 1.82 ml (10 mmol) Acetondicarbonsäurediethylester (62) getropft. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde der gelbe Niederschlag mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und mehrmals mit wasserfreiem Ether gewaschen. Der Niederschlag wurde in wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und mit 2.80 ml (20 mmol) Tetrafluorbor-säure-Etherat versetzt. Der ausgefallene Niederschlag (Kaliumtetrafluoroborat) wurde abfiltriert und das Filtrat mit Hexan überschichtet. Ausb. 1.73 (68%); farblose Nadeln, Schmp. 109-110°C (aus Methylenchlorid/Hexan).

$C_{11}H_{12}O_7$	Ber. C 51.57	H 4.72
(256.2)	Gef. C 51.67	H 4.74

2) 3,5-Bis(methylthio)-cyclopentan-1,2,4-trion (68a)

Zu einer Lösung von 9.43 g (84 mmol) Kalium-tert-butylat und 6.01 g (40 mmol) 1,3-Bis(methylthio)-aceton (65a) in Ether/Dimethoxyethan wurde 4.96 g (42 mmol) Dimethyloxalat zugegeben. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Ether gewaschen und in Methylenchlorid aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mit 2 N Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert, die nun klare organische Phase dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der feste Rückstand wurde aus wenig Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.37 g (29%); fahlgelbe Nadeln, Schmp. 123-124°C (aus Chloroform).

$C_7H_8O_3S_2$	Ber. C 41.16	H 3.95	S 31.39
(204.3)	Gef. C 40.94	H 4.09	S 31.38

3) 3,5-Bis(ethylthio)-cyclopentan-1,2,4-trion (68b)

Eine Lösung von 9.20 g (82 mmol) Kalium-tert-butylat in 300 ml wasserfreiem Ether wurde mit 5.68 ml (42 mmol) Diethyloxa-

lat (63) und anschließend mit 7.13 g (40 mmol) 1,3-Bis(ethylthio)-aceton (65b) versetzt. Nach zweitägigem Erhitzen unter Rückfluß wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Ether gewaschen und in Methylenchlorid suspendiert. Nach Ansäuern mit 2 N Schwefelsäure wurde die organische Phase mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde durch Verreiben mit Hexan zur Kristallisation gebracht und die Kristalle aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 4.10 g (44%); schwach gelbe Nadeln, Schmp. 90.5-91.5°C (aus Cyclohexan).

$C_9H_{12}O_3S_2$	Ber. C 46.53 H 5.21 S 27.60
(232.3)	Gef. C 46.81 H 5.25 S 27.67

4) 3,5-Bis(phenylthio)-cyclopentan-1,2,4-trion (68c)

Wie unter 3) beschrieben aus 21.3 g (190 mmol) Kalium-tert-butylat, 12.9 ml (95 mmol) Diethyloxalat (63) und 24.5 g (89 mmol) 1,3-Bis(phenylthio)-aceton (65c) in 500 ml wasserfreiem Ether. Ausb. 16.50 g (56%); gelbe Nadeln, Schmp. 133-134°C (aus Toluol).

$C_{17}H_{12}O_3S_2$	Ber. C 62.18 H 3.68 S 19.53
(328.4)	Gef. C 62.05 H 3.79 S 19.55

5) 1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (76a)

13.2 g (50 mmol) 3,5-Diphenyl-cyclopentan-1,2,4-trion (51) und 5.3 ml (50 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (52a) wurden 3 h in 250 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 13.1 g (83%); rotviolette Nadeln, Schmp. 219-220°C (aus Ethanol).

$C_{21}H_{20}N_2O$	Ber. C 79.72 H 6.37 N 8.85
(316.4)	Gef. C 79.81 H 6.40 N 8.94

6) 1,4-Dibenzyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (76b)

Zu einer frisch aus 2.40 g (100 mmol) Natrium und 300 ml Ethanol bereiteten Lösung wurden 15.66 g (50 mmol) N,N'-Dibenzylethylen-diamindihydrochlorid und 11.89 g (45 mmol) 3,5-Diphenyl-cyclopentan-1,2,4-trion (51) gegeben. Das Gemisch wurde 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag abgesaugt, zum Entfernen des Natriumchlorids gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 15.40 g (73%); dunkelviolette Kristalle, Schmp. 198°C (aus Acetonitril).

$C_{33}H_{28}N_2O$	Ber. C 84.59 H 6.02 N 5.98
(468.6)	Gef. C 84.64 H 6.08 N 5.75

7) 1,4,5,7-Tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (76c)

Wie unter 5) beschrieben aus 0.94 g (5 mmol) 3,5-Diphenylcyclopentan-1,2,4-trion (51) und 0.60 ml (5.5 mmol) N,N'-Diphenylethylen-diamin (Reaktionsdauer 20 h). Der erhaltene Niederschlag wurde mehrmals mit Ethanol und anschließend mit Ether gewaschen. Ausb. 1.30 g (60%); rotes Pulver, Schmp. 350°C.

$C_{31}H_{24}N_2O$	Ber. C 84.52 H 5.49 N 6.36
(440.6)	Gef. C 84.06 H 5.46 N 6.38

8) 1,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (79)

3.80 g (20 mmol) 3-Phenyl-cyclopentan-1,2,4-trion (78) und 2.13 ml (20 mmol) N,N'-Dimethylethylen-diamin (52) wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst, 3 g Magnesiumsulfat zugegeben und 3 h lang bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde vom Magnesiumsulfat abfiltriert, die Lösung eingengt und mit Ether überschichtet. Der erhaltene Festkörper wurde mehrmals aus Methylenchlorid/

Ether umgefällt. Ausb. 2.07 g (43%); rotbraunes Pulver, Schmp. 144°C (Zers.).

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.3)

9) 2-Oxo-4,9-dimethyl-1,3-diphenyl-2,4,9-trihydro-cyclopenta[b]chinoxalin (84)

6.87 g (26 mmol) 3,5-Diphenyl-cyclopentan-1,2,4-trion (51) und 3.60 g (26 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (83) wurden zwei Tage lang in 75 ml Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Aceton und Methylenchlorid gewaschen. Ausb. 1.20 g (13%); rote Nadeln, Schmp. 324-325°C (aus Toluol).

$C_{25}H_{20}N_2O$	Ber.	C 82.39	H 5.53	N 7.69
(364.4)	Gef.	C 82.47	H 5.69	N 7.47

10) 5,7-Bis(ethyloxycarbonyl)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (89)

a) 0.51 g (2 mmol) 64 und 0.24 ml (2.3 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin (52) wurden in 10 ml Ethanol gelöst, mit 0.34 ml (6 mmol) Eisessig versetzt und 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (57%); orange Nadeln, Schmp. 191-192°C (aus Ethanol).

$C_{15}H_{20}N_2O_5$	Ber.	C 58.43	H 6.54	N 9.09
(308.3)	Gef.	C 58.66	H 6.46	N 9.13

b) 27.3 g (82 mmol) Dikalium-Salz 64A und 9.0 ml (90 mmol) 52 wurden in 150 ml Ethanol gelöst, mit 23 ml Eisessig versetzt und drei Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Lösung mit 2 N Natronlauge auf pH 7 eingestellt, die wässrige Phase viermal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die

vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 6.9 g (27%); orange Nadeln, Schmp. 191-192°C (aus Ethanol).

11) 5,7-Bis(methylthio)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (90a)

2.04 g (10 mmol) 68a und 1.17 ml (11 mmol) N,N'-Dimethyl-ethylendiamin wurden in 40 ml Benzol 2 h lang am Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde anschließend mit Ether versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus wenig Isopropan umkristallisiert. Ausb. 0.34 g (13%); rote Nadeln, Schmp. 148-149°C (aus Isopropanol).

$C_{11}H_{16}N_2OS_2$	Ber.	C 51.53	H 6.29	N 10.93	S 25.01
(256.4)	Gef.	C 51.48	H 6.25	N 10.95	S 24.96

12) 5,7-Bis(ethylthio)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (90b)

5.81 g (25 mmol) 68b und 3.19 ml (30 mmol) 52 wurden 3 h lang in 80 ml Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. teilweise abdestilliert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 3.60 g (51%); rote Blättchen, Schmp. 145-146°C (aus Essigester).

$C_{13}H_{20}N_2OS_2$	Ber.	C 54.90	H 7.09	N 9.85	S 22.54
(284.4)	Gef.	C 54.65	H 6.98	N 9.89	S 22.47

13) 5,7-Bis(phenylthio)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (90c)

Wie unter 12) beschrieben aus 13.30 g (40.5 mmol) 68c und 4.74 ml (44.6 mmol) 52 in 120 ml Benzol. Ausb. 10.15 g (66%); rote Nadeln, Schmp. 209-209.5°C (aus Toluol).

$C_{21}H_{20}N_2OS_2$ (380.5)	Ber. C 66.29 H 5.30 N 7.36 S 16.85 Gef. C 65.97 H 5.36 N 7.18 S 16.93
----------------------------------	--

14) 5,5-Diethoxy-2-phenyl-3-piperidino-cyclopent-2-en-1-on (95a)

2.9 g (10 mmol) 3,5,5-Triethoxy-2-phenyl-cyclopent-2-en-1-on (93) wurden in 6 ml Piperidin zwei Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde überschüssiges Piperidin abdestilliert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (61%); farblose Nadeln, Schmp. 135-136°C (aus Hexan).

$C_{20}H_{27}NO_3$ (329.4)	Ber. C 72.92 H 8.26 N 4.25 Gef. C 73.17 H 8.30 N 4.25
-------------------------------	--

15) 5,5-Diethoxy-2-phenyl-3-pyrrolidino-cyclopent-2-en-1-on (95b)

Wie unter 14) beschrieben aus 2.90 g (10 mmol) 93 und 3 ml Pyrrolidin. Ausb. 1.73 g (55%); farblose Nadeln, Schmp. 140-141°C (aus Hexan).

$C_{19}H_{25}NO_3$ (315.4)	Ber. C 72.35 H 7.99 N 4.44 Gef. C 72.15 H 8.16 N 4.54
-------------------------------	--

16) 2-Ethoxy-5-phenyl-4-piperidino-cyclopentadienon (96a)

0.66 g (2 mmol) 95a wurden in 20 ml Chloroform gelöst, mit 0.62 ml (4.4 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt und 16 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Ether aufgenommen und das Lösungsmittel verdunstet. Ausb. 0.36 g (63%); rotviolett Pulver.

$C_{18}H_{21}NO_2$ (283.4)

17) 2-Ethoxy-5-phenyl-4-pyrrolidino-cyclopentadienon (96b)

Wie unter 16) beschrieben aus 0.38 g (1.2 mmol) 95b und 0.37 ml (3 mmol) Bortrifluorid-Etherat. Ausb. 0.10 g (31%); rotviolett Pulver.

$C_{17}H_{19}NO_2$ (269.3)

18) 2-Ethoxy-1,3-diphenyl-3H-cyclopenta[b]chinoxalin-hydro-tetrafluoroborat (114)

1.73 g (5.1 mmol) Chinoxalinderivat 50 und 1.77 g (6.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden in Chloroform drei Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde mit Ether versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umgefällt. Ausb. 1.73 g (75%); orange Nadeln, Schmp. 217-218°C.

$C_{25}H_{24}BF_4N_2O$ (452.3)

19) 2-Ethoxy-1,3-diphenyl-3H-cyclopenta[b]chinoxalin (115)

3.57 g (7.9 mmol) 114 wurden in 40 ml Aceton/Wasser suspendiert, mit 4 ml (8.0 mmol) 2 N Natronlauge versetzt und 30 Minuten lang gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, an der Luft getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 2.53 g (88%); blaß-gelbe Blättchen, Schmp. 146°C (aus Toluol).

$C_{25}H_{20}N_2O$
(364.4)

Ber. C 82.39 H 5.53 N 7.69
Gef. C 82.63 H 5.70 N 7.87

20) 2-Oxo-4-methyl-1,3-diphenyl-2,3,9-trihydro-cyclopenta[b]-chinoxalidinium-tetrafluoroborat (116)

6.72 g (20 mmol) Chinoxalinderivat 50 und 3.10 g (21 mmol) Tri-methyloxoniumtetrafluoroborat (113b) wurden einen Tag lang in Methylenchlorid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das ausfallende rote Pulver wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether gewa-

schen. Ausb. 5.00 g (57%); rotes Pulver.

$C_{24}H_{19}BF_4N_2O$ (438.2)

21) 2-Oxo-4-methyl-1,3-diphenyl-1,2,4-trihydro-cyclopenta[b]-chinoxalin (117)

5.74 g (13.2 mmol) 116 wurden in 70 ml Aceton/Wasser suspendiert, mit 6.6 ml (13.2 mmol) 2 N Natronlauge versetzt und 30 Minuten lang gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt, an der Luft getrocknet und mit Essigester extrahiert. Ausb. 3.58 g (78%); gelbe Flitter, Schmp. 232-233°C (aus Toluol).

$C_{24}H_{18}N_2O$	Ber.	C 82.26	H 5.18	N 7.99
(350.4)	Gef.	C 82.58	H 5.33	N 7.71

22) 2-Ethoxy-4-methyl-1,3-diphenyl-4H-cyclopenta[b]chinoxalin (118)

3.5 g (10 mmol) 117 und 2.2 g (11.6 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden 14 h lang bei Raumtemp. in 40 ml Methylenchlorid gerührt. Die Lösung wurde mit 10 ml 2 N Natronlauge kräftig geschüttelt, die organische Phase zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 3.3 g (87%); blaue, verfilzte Nadeln, Schmp. 187-188°C (aus Essigester).

$C_{26}H_{22}N_2O$	Ber.	C 82.51	H 5.86	N 7.40
(378.5)	Gef.	C 82.23	H 5.86	N 7.23

118 wurde auch durch Umsetzung von 0.73 g (2 mmol) 115 und 0.33 g (2.2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113b) in 10 ml Methylenchlorid erhalten (Aufarbeitung wie oben). Ausb. 0.65 g (85%).

23) 2-Methoxy-4-methyl-1,3-diphenyl-4H cyclopenta[b]chin-oxalin (119)

1.93 g (5.5 mmol) 117 und 0.90 g (6.1 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (113b) wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid zwei Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene rote Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat mit 10 ml 2 N Natronlauge geschüttelt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Hexan umgefällt. Ausb. 0.86 g (43%); blau-violette Nadeln, Schmp. 179-180°C (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{25}H_{20}N_2O$
(365.4)

Ber. C 82.39 H 5.53 N 7.69
Gef. C 81.89 H 5.33 N 7.78

Der rote Niederschlag wurde mit 2 N Natronlauge kräftig geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt Cyclopentadienon 84 in einer Ausbeute von 0.82 g (41%).

24) 4-Methyl-1,3-diphenyl-2-pyrrolidino-4H-cyclopenta[b]chin-oxalin (120)

1.15 g (3 mmol) 118 wurden in 1.25 ml (15 mmol) Pyrrolidin zwei Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Pyrrolidin wurde i. Vak. abdestilliert, der feste Rückstand aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (21%); blau-glänzende Nadeln, Schmp. 181°C (aus Methanol/Wasser).

$C_{28}H_{25}N_3O$
(403.5)

Ber. C 83.34 H 6.24 N 10.41
Gef. C 83.08 H 6.35 N 10.24

25) 2-Chloro-4-methyl-1,3-diphenyl-4H-cyclopenta[b]chin-oxalin (123)

1.75 g (5 mmol) 117 wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei -18°C mit 0.52 ml (6 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte bei dieser Temp. einen Tag lang. Danach wurde die Lösung mit 4 ml (8 mmol) 2 N Natronlauge geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde über Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel gesäult, die vor-
auslaufende blaue Front abgenommen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (47%); blaue Nadeln, Schmp. 196°C (Zers.) (aus Cyclohexan/Benzol).

$C_{24}H_{17}ClN_2$	Ber.	C 78.15	H 4.65	N 7.59
(368.9)	Gef.	C 78.05	H 4.63	N 7.40

26) 1-Methyl-5,7-diphenyl-1,2,3,5-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (125)

6.61 g (25 mmol) 3,5-Diphenyl-cyclopentan-1,2,4-trion (51) und 2.64 ml (30 mmol) N-Methyl-ethylendiamin (124a) wurden mit 0.1 g p-Toluolsulfonsäure in 50 ml wasserfreiem Benzol 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde auf 20 ml eingeeengt, der ausfallende Niederschlag abgesaugt und aus wenig Benzol umkristallisiert. Ausb. 6.45 g (85%); farblose Quader, Schmp. 125°C (Zers.) (aus Benzol).

$C_{20}H_{18}N_2O$	Ber.	C 79.44	H 6.00	N 9.26
(302.4)	Gef.	C 79.11	H 6.02	N 9.07

27) 1-Methyl-5,7-bis(phenylthio)-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-on (126)

3.28 g (10 mmol) Cyclopentantrion 68c und 1.06 ml (12 mmol) N-Methyl-ethylendiamin (124a) wurden in 60 ml Benzol 5 h lang am

Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der rote Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen. Ausb. 3.30 g (91%); rotes Pulver, Schmp. 201°C (Zers.).

$C_{20}H_{18}N_2S_2O$	Ber.	C 65.55	H 4.95	N 7.64	S 17.50
(366.5)	Gef.	C 65.78	H 5.12	N 7.52	S 17.47

28) 6-Chlor-1-methyl-5,7-diphenyl-1,2,3-trihydro-cyclopentapyrazin (127)

3.02 g (10 mmol) 125 wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und bei -18°C mit 0.96 ml (11 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, rührte bei dieser Temp. noch 3 h lang und schüttelte dann die Lösung mit 20 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in siedendem Essigester aufgenommen, der unlösliche Rest abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende violette Pulver wurde aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.80 g (25%); violette Nadeln.

29) 1-Methyl-5,7-diphenyl-6-trifluormethylsulfonyl-1,2,3-trihydro-cyclopentapyrazin (128)

1.51 g (5 mmol) 125 wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei -18°C mit 0.93 ml (5.5 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Man ließ unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, schüttelte die Methylenchlorid-Lösung mit 3 ml 2 N Natronlauge/10 ml Wasser aus und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 0.92 g (42%); violette Nadeln, Schmp. 144°C (Zers.) (aus Isopropanol).

$C_{21}H_{17}F_3N_2O_3S$ (434.4)	Ber. C 58.06 H 3.94 N 6.45 S 7.38 Gef. C 57.76 H 3.95 N 6.34 S 7.41
-------------------------------------	--

30) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1-methyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (130a)

4.40 g (18 mmol) Cyclopentan-1,2-dion-3,5-dicarbonensäurediethyl-ester (55)¹⁷⁷ wurden in 40 ml Ethanol gelöst, mit 1.76 ml (20 mmol) N-Methyl-ethylendiamin (124a) versetzt und 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 4.20 g (83%); farblose Nadeln, Schmp. 102-103°C (aus Ethanol).

$C_{14}H_{20}N_2O_4$ (280.3)	Ber. C 59.99 H 7.19 N 9.99 Gef. C 60.06 H 7.30 N 9.96
---------------------------------	--

31) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1-ethyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (130b)

6.06 g (25 mmol) 55 wurden in 50 ml Ethanol gelöst, mit 3.16 ml (30 mmol) N-Ethyl-ethylendiamin (124b) versetzt und 4 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 5.70 g (77%); farblose Nadelchen, Schmp. 159-160°C (aus Cyclohexan).

$C_{15}H_{22}N_2O_4$ (294.4)	Ber. C 61.21 H 7.53 N 9.52 Gef. C 61.36 H 7.26 N 9.31
---------------------------------	--

32) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1-methyl-1H-cyclopentapyrazin (132)

0.84 g (3 mmol) 130a und 1.52 g (6.2 mmol) p-Chloranil (131) wurden in 20 ml Methylenchlorid 5 h lang bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Hydrochinon wurde abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und die vereinigten organischen Filtrate mit

Ether überschichtet. Die aus Methylenchlorid/Ether ausgefallenen Nadeln wurden abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (60%); gelb-orange Nadelchen, Schmp. 228-229°C (aus Ethanol).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$	Ber. C 60.86 H 5.84 N 10.14
(276.3)	Gef. C 61.20 H 5.77 N 10.05

33) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1-methyl-2,3,5-trihydro-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat (136a)

3.47 g (12.4 mmol) 130a wurden in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und mit 4.30 g (13 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat (133) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h lang bei Raumtemp. gerührt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril/Ether umgefällt. Ausb. 3.23 g (71%); leuchtend-gelbe Nadeln, Schmp. 205°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether).

$C_{14}H_{19}BF_4N_2O_4$	Ber. C 45.93 H 5.23 N 7.65
(366.1)	Gef. C 45.88 H 5.23 N 7.61

34) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1-ethyl-2,3,5-trihydro-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat (136b)

Wie unter 33) beschrieben aus 2.94 g (10 mmol) 130b und 3.63 g (11 mmol) 133 in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 3.12 g (82%); leuchtend-gelbe Nadeln, Schmp. 195°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether).

$C_{15}H_{21}BF_4N_2O_4$	Ber. C 47.39 H 5.57 N 7.37
(380.1)	Gef. C 47.34 H 5.56 N 7.52

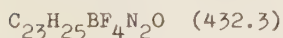
35) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1-methyl-1,2,3-trihydro-cyclopentapyrazin (129)

Zur Aufnahme eines Elektronenspektrums von 129 wurden 0.577 mg

des Salzes 136a in 10 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit 0.05 ml Triethylamin versetzt. Die resultierende blaue Lösung wurde vermessen.

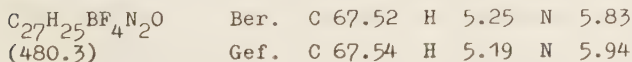
36) 6-Ethoxy-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (147)

Zu einer Lösung von 1.13 g (6 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 1.58 g (5 mmol) 76a gegeben. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, man erhielt 147 in Form eines grünen Festkörpers, der sich nicht weiter reinigen ließ. Ausb. 2.16 g (100%); grünes Pulver.



37) 2-Ethoxy-4,9-dimethyl-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-cyclopenta-[b]chinoxalin-2-ylum-tetrafluoroborat (148)

Zu einer Suspension von 0.47 g (3.2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113b) in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 1.14 g (3 mmol) 118 gegeben. Es wurde zwei Tage lang bei Raumtemp. gerührt, die Lösung mit Ether versetzt, der erhaltene Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Essigester und anschließend mit Ether gewaschen. Ausb. 1.30 g (90%); blau-schillernde Quader, Schmp. 207°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).



148 erhielt man ebenso aus 0.36 g (1 mmol) 84 und 0.19 g (1 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid nach obigem Verfahren.

38) 5,7-Bis(diethylsulfonio)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-
(6H)cyclopentapyrazin-6-on-bistetrafluoroborat (149)

0.85 g (3 mmol) Cyclopentadienon 90b und 1.42 g (7.5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden 3 h lang in 30 ml wasserfreiem Dichlorethan unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen. Ausb. 1.13 g (73%); gelb-oranges Pulver, Schmp. 215°C (Zers.).

$C_{17}H_{30}B_2F_8N_2OS_2$	Ber.	C 39.56	H 5.86	N 5.43	S 12.42
(516.2)	Gef.	C 40.75	H 5.93	N 5.41	S 12.31

39) 6-Ethoxy-1,4-dimethyl-5,7-bis(phenylthio)-1,2,3,4-tetra-
hydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (151)

3.25 g (8.5 mmol) Cyclopentadienon 90c und 1.69 g (9.0 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden in 30 ml wasserfreiem Acetonitril 3 h lang bei 0°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Lösung mit wasserfreiem Ether versetzt. Man erhielt 1.50 g eines grünen Pulvers, das sich nicht weiter reinigen ließ.

40) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-4H-cyclopenta-
pyrazinium-tetrafluoroborat (152)

0.28 g (1.0 mmol) 132 und 0.16 g (1.2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113b) wurden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril/Ether umgefällt. Ausb. 0.31 g (82%); dunkelrote Blättchen, Schmp. 210°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether).

$C_{15}H_{19}BF_4N_2O_4$	Ber.	C 47.71	H 5.06	N 7.40
(378.6)	Gef.	C 48.04	H 5.36	N 7.27

41) 1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-6-pyrrolidino-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (153a)

4.75 g (15 mmol) Cyclopentadienon 76a und 3.04 g (16 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden 1 h lang in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gerührt. Danach wurde die grüne Lösung mit 1.34 ml (16 mmol) Pyrrolidin versetzt und 30 Minuten lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und auf 30 ml eingeeengt. Es wurde mit Ether versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und nochmals aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 5.30 g (77%); blaue Quader, Schmp. 184°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{25}H_{28}BF_4N_3$	Ber. C 65.66 H 6.17 N 9.19
(457.3)	Gef. C 65.16 H 6.23 N 9.02

42) 1,4-Dimethyl-6-dimethylamino-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (153b)

Wie unter 41) beschrieben durch Zugabe von 1 ml (15 mmol) Dimethylamin bei -18°C. Ausb. 5.18 g (80%); blaue Spieße, Schmp. 193°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{25}H_{26}BF_4N_3$	Ber. C 64.05 H 6.08 N 9.74
(431.3)	Gef. C 64.19 H 6.37 N 9.72

43) 1,4-Dibenzyl-5,7-diphenyl-6-pyrrolidino-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (154a)

Wie unter 41) beschrieben aus 2.34 g (5 mmol) Cyclopentadienon 76b, 1.15 g (6.1 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) und 0.50 ml (6 mmol) Pyrrolidin in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Es wurde aus Methylenchlorid/Ether umgefällt bzw. aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 2.45 g (83%); blaue Nadeln, Schmp. 164-164.5°C (aus Isopropanol).

$C_{37}H_{36}BF_4N_3$	Ber. C 72.91 H 5.95 N 6.89
(609.5)	Gef. C 73.07 H 6.02 N 6.96

44) 1,4-Dibenzyl-6-dimethylamino-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (154b)

Wie unter 41) bzw. 43) beschrieben durch Zugabe von 0.40 ml (6 mmol) Dimethylamin bei $-18^{\circ}C$. Es wurde aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 2.79 g (98%); blaue verfilzte Nadeln, Schmp. $152-153^{\circ}C$ (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{35}H_{34}BF_4N_3$	Ber. C 72.05 H 5.87 N 7.20
(583.5)	Gef. C 71.75 H 5.86 N 7.12

45) 1,4-Dibenzyl-6-morpholino-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (154c)

Wie unter 41) beschrieben aus 2.34 g (5 mmol) Cyclopentadienon 76b und 1.15 g (6 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Bei $0^{\circ}C$ wurden 0.52 ml (6 mmol) Morpholin zugegeben, man ließ unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und schüttelte dreimal mit Wasser aus. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und mit wenig Ether versetzt. Ausgefallene Ausgangsverbindung wurde abgesaugt, das Filtrat nochmals mit Ether versetzt und der nun erhaltene Niederschlag aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.64 g (21%); tiefblaue Nadeln, Schmp. $173^{\circ}C$ (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{37}H_{36}BF_4N_3O$	Ber. C 71.05 H 5.80 N 6.72
(625.5)	Gef. C 70.95 H 5.93 N 6.46

46) 1,4,5,7-Tetraphenyl-6-pyrrolidino-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (155)

0.45 g (1 mmol) Cyclopentadienon 76c und 0.23 g (1.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden in 10 ml wasserfreiem

Methylenchlorid zwei Tage lang bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde mit 0.13 ml (1.5 mmol) Pyrrolidin versetzt, nach 3 h dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat mit Ether überschichtet. Ausb. 0.44 g (66%); grün-blaue Nadeln, Schmp. 187°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{35}H_{32}BF_4N_3$	Ber.	C 66.90	H 5.25	N 6.56
(640.9)	Gef.	C 67.26	H 5.27	N 6.48

47) 4,9-Dimethyl-1,3-diphenyl-2-pyrrolidino-9H-cyclopenta[b]-chinoxalinium-tetrafluoroborat (156a)

Eine Lösung von 1.92 g (4 mmol) 147 in 20 ml Methylenchlorid wurde mit 0.42 ml (5 mmol) Pyrrolidin versetzt und nach 3 h dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Filtrat mit Ether überschichtet. Ausb. 1.47 g (73%); blau-glänzende Quader, Schmp. 258-259°C (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{29}H_{28}BF_4N_3$	Ber.	C 68.92	H 5.58	N 8.31
(505.4)	Gef.	C 68.52	H 5.52	N 8.27

48) 4,9-Dimethyl-2-dimethylamino-1,3-diphenyl-9H-cyclopenta[b]-chinoxalinium-tetrafluoroborat (156b)

Wie unter 47) beschrieben aus 2.40 g (5 mmol) 147 und 1 ml (15 mmol) Dimethylamin bei -15°C. Ausb. 1.80 g (72%); blau-glänzende Quader, Schmp. 279°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{27}H_{26}BF_4N_3$	Ber.	C 67.66	H 5.47	N 8.77
(479.3)	Gef.	C 68.13	H 5.63	N 8.70

49) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-6-pyrrolidino-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (157a)

1.54 g (5 mmol) Cyclopentadienon 89 und 1.14 g (6 mmol) Tri-ethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden in 20 ml Methylenchlorid 4 h lang bei Raumtemp. gerührt und dann mit 0.83 ml (10 mmol) Pyrrolidin versetzt. Nach weiteren 2 h wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat mit Ether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 1.19 g (53%); violette Nadeln, Schmp. 160-161°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{19}H_{28}F_4N_3O_4$	Ber. C 50.80 H 6.28 N 9.35
(449.3)	Gef. C 51.03 H 6.32 N 9.12

50) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-6-dimethylamino-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat (157b)

Wie unter 49) beschrieben aus 3.16 g (10 mmol) 89 und 2.28 g (12 mmol) 113a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid und Zugabe von 1 ml (15 mmol) Dimethylamin bei -15°C. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Sämtliche Proben von 154b waren jedoch durch Hydrolyse entstehendes Ausgangscyclopentadienon verunreinigt. Ausb. 1.57 g (37%); violette Nadeln.

$C_{17}H_{26}F_4N_3O_4$
(423.2)

51) 6-Oxo-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-2,3,4,6,7-pentahydro-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat (159)

1.6 g (5 mmol) Cyclopentadienon 76a wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 0.7 ml (5 mmol) Tetrafluorborsäure-

Etherat versetzt und das Reaktionsgemisch nach 1 stdg. Rühren mit Ether überschichtet. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 1.98 g (98%); gelbe Nadeln, Schmp. 197°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether).

$C_{21}H_{21}BF_4N_2O$	Ber.	C 62.40	H 5.24	N 6.93
(404.2)	Gef.	C 62.35	H 5.30	N 6.87

52) 6-Oxo-1,4-dimethyl-5,7-bis(phenylthio)-2,3,4,6,7-penta-hydro-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat (160)

Wie unter 51) beschrieben aus 0.38 g (1 mmol) Cyclopentadienon 90c und 0.15 ml (1.1 mmol) Tetrafluorborsäure-Etherat in 6 ml Methylenchlorid. Ausb. 0.35 g (74%); helloranges Pulver, Schmp. 192°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{21}H_{21}BF_4N_2OS_2$	Ber.	C 53.86	H 4.52	N 5.98	S 13.69
(468.3)	Gef.	C 54.00	H 4.48	N 5.82	S 13.63

53) 1,4-Dimethyl-6-dimethylamino-5,7-diphenyl-2,3,4,7-tetrahydro-cyclopentapyrazindium-bis(tetrafluoroborat) (163)

0.86 g (2 mmol) Cyclopentadienylium-Salz 153b wurden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und mit 0.33 ml (2.4 mmol) Tetrafluorborsäure-Etherat versetzt. Nach 1 stdg. Rühren wurde der Niederschlag abgefrittet und mit Ether gewaschen. Ausb. 0.99 g (95%); gelbes Pulver, Schmp. 246°C (Zers.) (aus Methylenchlorid).

$C_{23}H_{27}B_2F_8N_3$	Ber.	C 53.22	H 5.24	N 8.09
(519.1)	Gef.	C 53.07	H 5.18	N 8.10

54) 4,4-Diethoxy-2-phenyl-3-pyrrolidino-N,N-tetramethylen-cyclopent-2-en-1-iminium-tetrafluoroborat (164a)

3.20 g (10 mmol) Cyclopentenon 95a und 2.28 g (12 mmol) Tri-

ethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid 12 h Stunden lang bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 0.71 g (10 mmol) Pyrrolidin und weiterem 3 stdg. Rühren wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 1.52 g (33%); farblose Nadeln, Schmp. 131.5-132.5°C (aus Isopropanol).

$C_{23}H_{33}BF_4N_2O_2$	Ber. C 60.54 H 7.29 N 6.14
(456.4)	Gef. C 60.71 H 7.29 N 5.92

55) 4,4-Diethoxy-2-phenyl-3-piperidino-N,N-pentamethylen-
cyclopent-2-en-1-iminium-tetrafluoroborat (164b)

Wie unter 54) beschrieben aus 1.65 g (5 mmol) Cyclopentenon 95b und 1.14 g (6 mmol) 113a in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid und Zugabe von 0.43 g (5 mmol) Piperidin. Ausb. 1.13 g (46%); farblose Nadeln, Schmp. 178-179°C (aus Isopropanol).

$C_{25}H_{37}BF_4N_2O_2$	Ber. C 61.99 H 7.70 N 5.78
(484.4)	Gef. C 62.15 H 7.72 N 5.78

56) 4,4-Diethoxy-3-dimethylamino-2-phenyl-N,N-dimethyl-
cyclopent-2-en-1-iminium-tetrafluoroborat (164c)

1.45 g (5 mmol) Cyclopentenon 93 und 1.14 g (6 mmol) 113a wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid 12 h lang bei Raumtemp. gerührt, bei -18°C mit 0.68 g (15 mmol) Dimethylamin versetzt und nochmals 3 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 0.42 g (21%); farblose Nadeln, Schmp. 123-124°C (aus Isopropanol).

$C_{19}H_{29}BF_4N_2O_2$	Ber. C 56.45 H 7.23 N 6.93
(404.3)	Gef. C 56.47 H 7.34 N 6.90

57) 4,4-Diethoxy-2-phenyl-3-piperidino-N,N-tetramethylen-
cyclopent-2-en-1-iminium-tetrafluoroborat (164d)

Wie unter 54) beschrieben aus 3.20 g (10 mmol) Cyclopentenon 95a, 2.10 g (11 mmol) 113a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid und 0.94 g (11 mmol) Piperidin. Ausb. 1.15 g (20%); farblose Nadeln, Schmp. 174-175°C (aus Isopropanol).

$C_{24}H_{35}BF_4N_2O_2$	Ber. C 61.29 H 7.50 N 5.96
(470.4)	Gef. C 61.54 H 7.67 N 6.13

58) 4,4-Diethoxy-2-phenyl-3-pyrrolidino-N,N-pentamethylen-
cyclopent-2-en-1-iminium-tetrafluoroborat (164e)

Wie unter 54) beschrieben aus 2.62 g (8 mmol) Cyclopentenon 95b, 1.82 g (9.6 mmol) 113a in 25 ml wasserfreiem Methylenchlorid und 0.85 g (12 mmol) Pyrrolidin. Ausb. 1.00 g (27%); beige Nadeln, Schmp. 166-168°C (aus Isopropanol).

$C_{24}H_{35}BF_4N_2O_2$	Ber. C 61.28 H 7.50 N 5.96
(470.4)	Gef. C 61.25 H 7.55 N 6.19

59) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-1,2,3,4,6-penta-
hydro-cyclopentapyrazin (169)

1.21 g (5 mmol) Cyclopentandion 55 und 0.55 ml (5.2 mmol) N,N'-Dimethyl-ethylendiamin (52a) wurden 3 h lang in 40 ml Ethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 1.00 g (68%); gelbliche Nadeln, Schmp. 113-114°C (aus Cyclohexan).

$C_{15}H_{22}N_2O_4$	Ber. C 61.21 H 7.53 N 9.52
(294.4)	Gef. C 61.37 H 7.48 N 9.55

60) 1,3-Bis(ethoxycarbonyl)-4,9-dimethyl-2,4,9-trihydro-cyclopenta[b]chinoxalin (170)

2.90 g (12 mmol) Cyclopentandion 55 und 1.75 g (12.8 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenyldiamin (83) wurden in 40 ml Ethanol 16 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.29 g (31%); gelbe Nadeln, Schmp. 148°C (Zers.) (aus Cyclohexan).

$C_{19}H_{22}N_2O_4$
(342.4)

Ber. C 66.65 H 6.48 N 8.18
Gef. C 66.79 H 6.57 N 8.32

61) 1,3-Bis(ethoxycarbonyl)-4,9-dimethyl-9H-cyclopenta[b]-chinoxalinium-tetrafluoroborat (171)

0.34 g (1 mmol) 170 und 0.36 g (1.1 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat (133) wurden in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid 16 h lang bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit Ether versetzt, der blaue Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (93%); blaue Nadeln, Schmp. 195°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether).

$C_{19}H_{21}BF_4N_2O_4$
(428.2)

Ber. C 53.30 H 4.94 N 6.54
Gef. C 53.18 H 4.85 N 6.35

62) 1,4-Dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-thion (182a)

6.42 g (15 mmol) Cyclopentadienylum-Salz 153b und 12 g (60 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat wurden 16 h lang in 40 ml Methylenchlorid/40 ml Wasser kräftig gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und mit Ether überschichtet. Ausb. 4.47 g (90%); blaue Blättchen, Schmp. 180°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{21}H_{20}N_2S$ (332.5)	Ber. C 75.87 H 6.06 N 8.43 S 9.64
	Gef. C 75.51 H 6.17 N 8.00 S 9.59

63) 1,4-Dibenzyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-(6H)cyclopentapyrazin-6-thion (182b)

Wie unter 62) beschrieben aus 3.5 g (6 mmol) Cyclopentadienylum-Salz 154b und 5.0 g (25 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat. Ausb. 2.21 g (73%); türkise Nadeln, Schmp. $192^{\circ}C$ (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{33}H_{28}N_2S$ (484.7)	Ber. C 81.78 H 5.82 N 5.78 S 6.62
	Gef. C 81.75 H 6.10 N 5.51 S 6.59

64) 2-Thioxo-4,9-dimethyl-1,3-diphenyl-2,4,9-trihydro-cyclopenta[b]chinoxalin (183)

Wie unter 62) beschrieben aus 2.40 g (5 mmol) Cyclopentadienylum-Salz 148 und 1.95 g (25 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat. Ausb. 1.10 g (58%); türkis-glänzende Rhomben, Schmp. $257^{\circ}C$ (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{25}H_{20}N_2S$ (380.5)	Ber. C 78.91 H 5.30 N 7.36 S 8.43
	Gef. C 78.91 H 5.35 N 7.09 S 8.41

65) 6-Dicyanomethylen-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (192a)

Zu 0.10 g (4 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 0.26 g (4 mmol) Malodinitril gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wurden 1.72 g (4 mmol) Cyclopentadienylum-Salz 153b zugesetzt und 30 Minuten lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und mit Ether überschichtet. Ausb. 1.12 g (77%); blau-glänzende Blättchen,

Schmp. 230°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{24}H_{20}N_4$	Ber. C 79.10 H 5.53 N 15.37
(364.5)	Gef. C 78.99 H 5.64 N 15.27

66) 6-(Cyano-methoxycarbonyl-methylen)-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (192b)

Wie unter 65) beschrieben aus 0.08 g (3 mmol) Natriumhydrid, 0.26 ml (3 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 1.29 g (3 mmol) 153b. Das erhaltene Fulven 192b konnte nicht analysenrein erhalten werden. Ausb. 0.62 g (52%); blaue Kristalle, Schmp. 184-186°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{25}H_{23}N_3O_2$ (397.5)

67) 2-Dicyanomethylen-4,9-dimethyl-1,3-diphenyl-2,4,9-trihydro-cyclopenta[b]chinoxalin (193)

Wie unter 65) beschrieben aus 0.09 g (3.76 mmol) Natriumhydrid, 0.25 g (3.13 mmol) Malodinitril und 1.49 g (3.13 mmol) Cyclopentadienylium-Salz 148 in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 0.60 g (47%); grün-schimmernde Nadeln, Schmp. 319°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{28}H_{20}N_4$	Ber. C 81.53 H 4.89 N 13.58
(412.5)	Gef. C 81.03 H 5.28 N 12.75

68) 6-Dicyanomethylen-5,7-bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (194)

Wie unter 65) beschrieben aus 0.08 g (3.5 mmol) Natriumhydrid, 0.22 g (3.3 mmol) Malodinitril und 1.37 g (3.0 mmol) Cyclopentadienylium-Salz 157b in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 0.72 g (67%); blau-glänzende Nadeln, Schmp. 203-204 °C (Zers.) (aus Methanol).

$C_{18}H_{20}N_4O_4$	Ber. C 60.63 H 5.65 N 15.77
(356.6)	Gef. C 60.87 H 5.67 N 15.55

69) (4,4-Diethoxy-2-phenyl-3-pyrrolidino-2-cyclopentenyliden)-malodinitril (195a)

a) Wie unter 65) beschrieben aus 0.12 g (5.2 mmol) Natriumhydrid, 0.32 g (4.8 mmol) Malodinitril und 1.82 g (4 mmol) Vinamidinium-Salz 164a in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 0.71 g (50%); gelbe Kristalle, Schmp. 170-171°C (aus Ether).

$C_{22}H_{25}N_3O_2$	Ber. C 72.70 H 6.93 N 11.56
(363.5)	Gef. C 72.51 H 6.93 N 11.35

b) Wie unter 65) und 69a) beschrieben aus 1.88 g (4 mmol) Vinamidinium-Salz 164e. Der Mischschmp. der nach 69a) und 69b) hergestellten Proben von 195a betrug 170-171°C.

70) (4,4-Diethoxy-2-phenyl-3-piperidino-2-cyclopentenyliden)-malodinitril (195b)

a) Wie unter 65) beschrieben aus 0.05 g (2.2 mmol) Natriumhydrid, 0.13 g (2.0 mmol) Malodinitril und 0.87 g (1.8 mmol) Vinamidinium-Salz 164b in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Ausb. 0.3 g (42%); hellgelbe Kristalle, Schmp. 196-197°C (aus Ether).

$C_{23}H_{27}N_3O_2$	Ber. C 73.18 H 7.21 N 11.13
(377.5)	Gef. C 73.13 H 7.03 N 11.34

b) Wie unter 65) und 70a) beschrieben aus 0.85 g (1.8 mmol) Vinamidinium-Salz 164d. Der Mischschmp. der nach 70a) und 70b) hergestellten Proben betrug 195-196°C.

71) 6,6-Dicyano-4-ethoxy-2-phenyl-3-piperidino-pentafulven (196)

Zu 3.05 g (6.6 mmol) 195b in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 0.90 ml (7.3 mmol) Bortrifluorid-Etherat gegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemp. wurden 1.2 ml (7.1 mmol) Diisopropyl-ethyl-amin zugegeben und nochmals 15 Minuten lang gerührt.

Dies wurde mit je einem halben Äquivalent an Bortrifluorid-Etherat und Amin zweimal wiederholt. Danach wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 1.85 g (85%); blau-violette Nadeln, Schmp. 194.5-195°C (Zers.) (aus Essigester).

$C_{21}H_{21}N_3O$	Ber. C 76.11 H 6.39 N 12.68
(305.4)	Gef. C 76.18 H 6.34 N 12.42

72) 6-Phenylimino-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (204)

2.53 g (8.0 mmol) Cyclopentadienon 76a und 1.67 g (8.8 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid 2 h lang bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 0.8 ml (8.8 mmol) Anilin zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es wurde mit 6 ml 2 N Natronlauge und dann dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 1.20 g (38%); rote Rhomben, Schmp. 198-199°C (aus Ethanol).

$C_{27}H_{25}N_3$	Ber. C 82.83 H 6.44 N 10.73
(391.5)	Gef. C 82.54 H 6.41 N 10.55

73) 6-(2-Benzthiazolyylimino)-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (205)

3.16 g (10 mmol) Cyclopentadienon 76a und 2.28 g (12 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat (113a) wurden 2 h lang bei Raumtemp. in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid gerührt, mit 1.95 g (13 mmol) 2-Amino-benzthiazol versetzt und das Reaktionsgemisch zwei Tage lang gerührt. Es wurde mit 8 ml 2 N Natronlauge und noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol und danach aus

Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.84 g (41%); rot-braunes Pulver, Schmp. 222°C (Zers.) (aus Toluol).

$C_{28}H_{24}N_4S$	Ber.	C 74.97	H 5.39	N 12.49	S 7.15
(448.6)	Gef.	C 75.09	H 5.54	N 12.32	S 7.18

74) 6-(3-N-Methyl-2-benzthiazolimino)-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazinium-tetrafluoroborat (206)

2.2 g (5 mmol) 205 und 0.8 g (5.5 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (113b) wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid 12 h lang bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Toluol ausgekocht und dann aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (73%); braunes Pulver, Schmp. 178-179°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether).

$C_{29}H_{27}BF_4N_4S$	Ber.	C 63.28	H 4.95	N 10.18	S 5.82
(550.4)	Gef.	C 63.28	H 4.85	N 10.27	S 5.79

75) 6-Dimethylhydrazono-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (209)

Wie unter 73) beschrieben aus 1.27 g (4 mmol) Cyclopentadienon 76a, 0.87 g (4.4 mmol) 113a und 0.33 ml (4.4 mmol) N,N-Dimethylhydrazin (208) in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 0.90 g (63%); orange Nadeln, Schmp. 155°C (Zers.) (aus Hexan/Cyclohexan).

$C_{23}H_{26}N_4$	Ber.	C 77.06	H 7.31	N 15.63
(358.5)	Gef.	C 76.84	H 7.20	N 15.55

76) 2-Dimethylhydrazono-4,9-dimethyl-1,3-diphenyl-
2,4,9-trihydro-cyclopenta[b]chinoxalin (210)

Wie unter 73) beschrieben aus 1.92 g (4 mmol) Cyclopentadienyl-ium-Salz 148 und 0.33 ml (4.4 mmol) N,N-Dimethyl-hydra-
zin (208) in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 1.50 g
(92%); gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 185-186°C (aus Essig-
ester).

C₂₇H₂₆N₄
(406.5)

Ber. C 79.77 H 6.45 N 13.78

Gef. C 79.77 H 6.59 N 13.65

77) 6-Dimethylhydrazono-5,7-bis(ethoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-
1,2,3,4,6-pentahydro-cyclopentapyrazin (211)

Wie unter 73) beschrieben aus 1.54 g (5 mmol) Cyclopentadien-
on 89, 1.04 g (5.5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluorborat (113a)
und 0.38 ml (5 mmol) N,N-Dimethyl-hydrazin (208) in 20 ml was-
serfreiem Methylenchlorid. Ausb. 1.20 g (68%); hellrote Spieße,
Schmp. 194.5-196°C (Zers.) (aus Toluol).

C₁₇H₂₆N₄O₄
(350.4)

Ber. C 58.27 H 7.48 N 15.99

Gef. C 58.52 H 7.80 N 15.97

78) 6-Azino-bis(1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4,6-penta-
hydro-cyclopentapyrazin) (212)

3.16 g (10 mmol) Cyclopentadienon 76a und 2.08 g (11 mmol) Tri-
ethyloxoniumtetrafluorborat (113a) wurden in 40 ml wasserfrei-
em Methylenchlorid 2 h lang bei Raumtemp. gerührt, das Reakti-
onsgemisch mit 0.24 ml (5 mmol) Hydrazin versetzt und weitere
15 h gerührt. Danach wurde mit 5 ml 2 N Natronlauge ausgeschüt-
telt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, fil-
triert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der feste Rückstand
wurde mit siedendem n-Butanol gewaschen. Ausb. 1.50 g (48%);
dunkelrotes Pulver, Schmp. 230-231°C (Zers.).

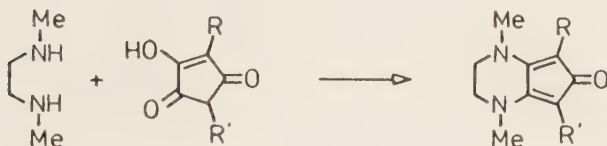
C₄₂H₄₀N₆
(628.8)

Ber. C 80.22 H 6.41 N 13.36

Gef. C 80.04 H 6.62 N 13.46

D Zusammenfassung

1) Cyclopentantrione reagieren mit N,N'-Dimethylethylendiamin zu aminosubstituierten Cyclopentadienonen (76, 79, 89, 90).



76a : R = R' = Ph

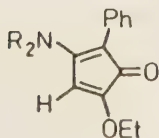
90a,b : R = R' = SAlkyl

90c : R = R' = SPh

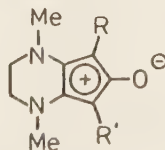
89 : R = R' = COOEt

79 : R = Ph, R' = H

Ein weiterer Zugang zu donorsubstituierten Cyclopentadienonen (96) ist die Abspaltung von Ethanol aus 3-Amino-5,5-diethoxy-2-phenyl-cyclopentenonen (95) mit Bortrifluoridetherat.



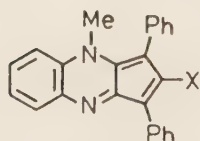
96



A

Die Polarisierung der Diamino-cyclopentadienone (76, 79, 89, 90) weist in Richtung einer dipolaren Grenzstruktur A.

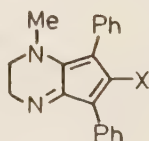
2) Aus Trihydro-oxo-cyclopentachinoxalin (117) bzw. Penta-hydro-oxo-cyclopentapyrazin (125) lassen sich durch Alkylierung, Acylierung oder Chlorierung Amino-cyclopentadienimine (118, 120, 123, 127, 128) herstellen.



123: X= Chlor

118: X= Ethoxy

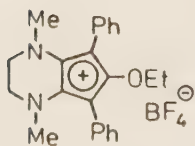
120: X= Pyrrolidino



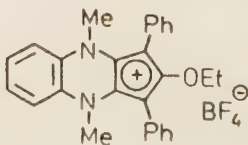
127: X= Chlor

128: X= Triflat

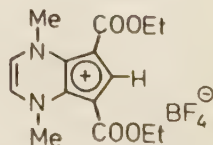
3) Durch Umsetzung von Amino-cyclopentadienonen bzw. Cyclopentadienimininen mit Trialkyloxoniumtetrafluoroborat sind erstmals stabile Cyclopentadienylum-Salze (147, 148, 152) zugänglich



147

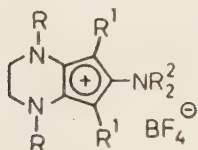


148



152

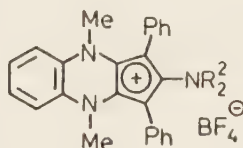
lich. Nach Ersatz der Ethoxy- durch sek. Aminogruppen erhält man kristallisierte Triamino-cyclopentadienylium-Salze (153, 154, 156, 157).



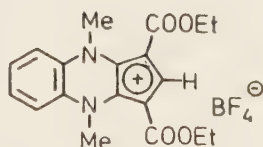
153: R = Me, R¹ = Ph

154: R = CH₂Ph, R¹ = Ph

157: R = Me, R¹ = COOEt



156



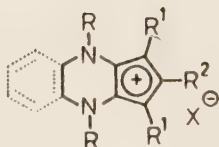
171

Mit Trityltetrafluoroborat läßt sich aus Diamino-cyclopentadienen (170) ein Diamino-cyclopentadienylium-Salz (171) herstellen.

Die Cyclopentadienylium-Salze sind durchwegs tief farbig. Bis auf das Ethoxyderivat (147) werden sie in wäßrigen Lösungen bei Raumtemperatur nicht hydrolisiert.

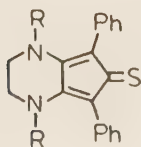
4) Die Lage der längstwelligen Bande in den Elektronenspektren der Cyclopentadienylium-Salze ist stark von den Substituenten abhängig. Je schwächer die Donorgruppe R² ist, desto längerwellig absorbiert das entsprechende Cyclopentadienylium-

Salz (147-153; 148-156). Eine zunehmende Acceptorwirkung der

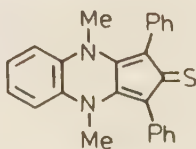


Reste R^1 bewirkt dagegen eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande (157-153). Die Einführung einer Doppelbindung in den Piperazinteil der Cyclopentadienyl-Salze oder die Angliederung eines Benzolringes hat ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung zur Folge (147, 152, 156, 171). Dabei ist der Effekt der Doppelbindung stärker als der der Benzoanellierung.

5) Die Cyclopentadienyl-Salze reagieren mit Nucleophilen. Durch Thiolyse entstehen die ersten stabilen Cyclopentadien-thione (182, 183), durch Umsetzung mit Malodinitril umgepolte

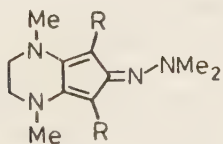


182



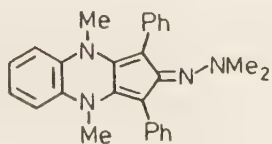
183

Fulvene und mit N,N-Dimethylhydrazin Diamino-cyclopentadienon-
hydrazone (209, 210, 211).



209: R= Ph

211: R= COOEt



210

E Literaturverzeichnis

1. a) P.J. Garrat, Aromaticity, McGraw Hill, London, 1971
b) G. Maier, Chemie in unserer Zeit 9, 131 (1975)
2. G. Binsch, Naturwissenschaften 60, 369 (1973)
3. a) M.J.S. Dewar und C. deLlano, J. Amer. Chem. Soc. 91, 789 (1969)
b) M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw Hill, New York, 1969
c) E. Hückel, Z. Elektrochemie 43, 752 (1937)
d) B.A. Hess Jr. und L.J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 93, 305, 2413 (1971)
e) B.A. Hess Jr. und L.J. Schaad, J. Org. Chem. 37, 4179 (1972)
f) E. Clar, The Aromatic Sextet, Wiley, London, 1972
g) M. Randic, J. Amer. Chem. Soc. 99, 444 (1977)
h) W.C. Herndon und M.L. Ellzey Jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 6631 (1974)
4. a) E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931)
b) 76, 628 (1932)
c) 83, 632 (1933)
5. a) R. Breslow, Chem. Eng. News 43, 90 (1965)
b) R. Breslow, Acc. Chem. Res. 6, 393 (1973)
6. M.N. Glukhovtsev, B.Y. Simkin und V.J. Minkin, Russ. Chem. Rev. 54, 54 (1985)
7. a) J.A. Pople und K.G. Untch, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4811 (1966)
b) R.B. Mallion, Pure Appl. Chem. 52, 1541 (1980)
8. S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8481 (1975)
9. S.W. Staley und A.W. Orvedal, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3382 (1963)
10. T. Schaefer und W.G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963)

11. a) F. Sondheimer, Acc. Chem. Res. 5, 81 (1972)
b) K. Müllen, Chem. Rev. 84, 603 (1984)
c) A. Minsky, A.Y. Meyer, R. Poupko und M. Rabinovitz, J. Amer. Chem. Soc. 105, 2164 (1983)
12. a) R. Breslow, J. Brown und J. Galewski, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4383 (1967)
b) R. Breslow und M. Donek, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2698 (1968)
c) R. Breslow und K. Balasubramanian, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5182 (1969)
d) R. Breslow und W. Chu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2165 (1970)
e) 95, 411 (1973)
13. T. Bally und S. Masamune, Tetrahedron 36, 343 (1980)
14. a) C.Y. Lin und A. Krantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1111
b) A. Krantz, C.Y. Lin und M.D. Newton, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2744 (1973)
15. a) O.L. Chapman, C.L. McIntosh und J. Pacansky, J. Amer. Chem. Soc. 95, 615 (1973)
b) O.L. Chapman, D. DeLaCruz, R. Roth und J. Pacansky, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1337 (1973)
16. M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J.M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J.M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wassermann, R.S. Hutton und V.J. Kuck, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3017 (1973)
17. R. Breslow, R. Hill und E. Wassermann, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5349 (1964)
18. R. Breslow, H.W. Chang und W.A. Yager, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2033 (1963)
19. a) H. Kurreck und W. Broser, Chem. Ber. 98, 11 (1965)
b) W. Broser, H. Kurreck und P. Siegle, Chem. Ber. 99, 2246 (1966)
c) 100, 788 (1967)
d) 101, 69 (1968)
20. R. Breslow, Pure Appl. Chem. 54, 927 (1982)

21. R. Breslow, P. Maslak und J.S. Thomaidēs, J. Amer. Chem. Soc. 106, 6453 (1984)
22. a) H.M. McConnell, J. Chem. Phys. 39, 1910 (1963)
b) P.L. Nordio, Z.G. Soos und H.M. McConnell, Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 237 (1966)
23. a) T. Sugawara, S. Murata, K. Kimura und H. Iwamura, J. Amer. Chem. Soc. 107, 5293 (1985)
b) H. Iwamura, T. Sugawara, K. Itoh und T. Takui, Mol. Cryst Liquid Cryst. 125, 251 (1985)
c) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara und H. Iwamura, J. Amer. Chem. Soc. 107, 1786 (1985)
24. R. Breslow, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 125, 261 (1985)
25. G. Lauer, C. Müller, K.W. Schulte, A. Schweig und A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 932 (1972)
26. K. Hafner und H.U. Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 575 (1973)
27. E. LeGoff, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3975 (1962)
28. M. Junius, Dissertation, Universität München, 1981
29. R. Gompper und K. Bichlmayer, Angew. Chem. 91, 170 (1979)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 156 (1979)
30. R. Guggenberger, Dissertation, Universität München, 1985
31. a) R. Gompper und G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968)
b) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold und H.U. Wagner, Tetrahedron 32, 629 (1976)
c) R. Gompper, S. Mensch und G. Seybold, Angew. Chem. 87, 711 (1975)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 704 (1975)
32. R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 240
33. K. Hafner, K.F. Bangert und V. Orfanus, Angew. Chem. 79, 414 (1967)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 451 (1967)
34. J. Fabian, J. prakt. Chem. 323, 551 (1981)
35. A. Minsky, A.Y. Meyer und M. Rabinovitz, Tetrahedron 41, 785 (1985)

36. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 3, S. 218, Verlag Chemie, Weinheim, 1978
37. M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli und E.J. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965)
38. G.G. Henderson und R.H. Cortophrine, J. Chem. Soc. 79, 1256 (1904)
39. W. Dilthey und F. Quint, J. prakt. Chem. 128, 139 (1930)
40. G. Maier, L.H. Franz, H.G. Hartan, K. Lanz und H.P. Reisenauer, Chem. Ber. 118, 3196 (1985)
41. a) E.W. Garbisch Jr. und R.F. Sprecher, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6785 (1969)
b) 88, 3433 (1966)
42. S.B. Coan, D.E. Trucker und E.J. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 77, 60 (1958)
43. a) C. Dufraisse, A. Etienne und J. Aubry, Compt. rend. 239, 1170 (1954)
b) Bull. Soc. Chim. Fr. 21, 1201 (1954)
44. J.P. Freeman und R.C. Grabiak, J. Org. Chem. 41, 1887 (1976)
45. T. Eicher und M. Urban, Chem. Ber. 113, 408 (1980)
46. M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett. 1966, 341
47. C. Wilcox und R. Breslow, Tetrahedron Lett. 21, 3241 (1980)
48. A. Bou, M.A. Pericàs, F. Serratosa, J. Claret, J.M. Felin und C. Muller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 1305
49. A. Bou, M.A. Pericàs und F. Serratosa, Tetrahedron Lett. 23, 361 (1982)
50. A. Güntner, Dissertation, Universität Hamburg, 1984
51. L. Chakravarti, J. Indian Chem. Soc. 2, 71 (1925)
52. D.M. Hall und E.E. Turner, J. Chem. Soc. 1945, 699
53. T. Kurihara und T. Honda, J. Heterocycl. Chem. 21, 103 (1984)
54. R.L. Willer und D.W. Moore, J. Org. Chem. 50, 2365 (1985)
55. H. Albrecht, M. Dietz und W. Raab, Synthesis 1983, 231
56. H.J. Metz und H. Neunhoffer, Chem. Ber. 115, 2807 (1982)
57. W. Wislizenius und F. Melms, Liebigs Ann. Chem. 436, 106 (1924)
58. M. Orchin und L.W. Butz, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2296 (1943)
59. L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 284, 245 (1895)

60. H. Besl, A. Bresinsky, W. Steglich und K. Zipfel, Chem. Ber. 106, 3228 (1973)
61. K. Rehse und J. Lehmke, Arch. Pharm. 317, 714 (1984)
62. J.H. Boothe, R.G. Wilkinson, S. Kushner und J.H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1732 (1953)
63. E. Niccoli, U. Vaglini und C. Cioni, Gazz. Chim. Ital. 97, 158 (1967)
64. H. Henecka, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 8, S. 560, Thieme, Stuttgart, 1952
65. a) H. Stetter, K. Dieminger und E. Rauscher, Chem. Ber. 92, 2057 (1959)
b) N.J. Curtis und R.S. Brown, Can. J. Chem. 59, 65 (1981)
66. G. Seitz und H.S. The, Arch. Pharm. 316, 730 (1983)
67. D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 4. Aufl., S. 60-68, Thieme, Stuttgart, 1979
68. J. Kenner und G.N. Richards, J. Chem. Soc. 1953, 2240
69. J. Hine, L.R. Grein, P.C. Meng und V. Thiagarajan, J. Org. Chem. 41, 3347 (1976)
70. C. Piantadori, J.H. Hall, S.D. Wyrick und K.S. Ishaq, J. Med. Chem. 19, 222 (1976)
71. H. Tang, S. Chen und P. Zhang, Huaxue Xuebao, 40, 1044 (1982) [Chem. Abstr. 98, 143347c (1983)]
72. H. Glöckner, Diplomarbeit, Universität München, 1982
73. N. Sengüler, Dissertation, Universität München, 1984
74. O. Fischer, Chem. Ber. 34, 938 (1901)
75. G.W.H. Cheesemann, J. Chem. Soc. 1955, 3308
76. H.C. Brown, D.H. McDaniel und O. Häflinger, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 1, S. 567ff, Academic Press, New York, 1955
77. S. Jokinen, E. Lunkkonen, J. Ruostesuo, J. Virtanen und J. Koskikallio, Acta Chem. Scand. 25, 3367 (1971)
78. a) K. Harano, M. Yasuda, T. Dan und K. Kanematsu, J. Org. Chem. 45, 4455 (1980)
b) M. Yasuda, K. Harano und K. Kanematsu, J. Org. Chem. 46, 3836 (1981)

79. C.F.H. Allen und J.A. Van Allen, J. Org. Chem. 17, 845 (1952)
80. E. Blumenthal, Dissertation, Universität München, 1969
81. R. Gompper und R. Sobotta, Angew. Chem. 90, 808 (1978)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 760 (1978)
82. a) W. Van Brussel und M. Vandewalle, Synthesis 1976, 39
b) W. Van Brussel, J. Van Holland, P. de Clerq und
M. Vandewalle, Bull. Soc. Chim. Belges 84, 813 (1975)
c) L. Van Wijnsberghe und M. Vandewalle, Bull. Soc. Chim.
Belges 79, 699 (1970)
83. R.A. Wohl, Synthesis 1974, 38
84. H. Meerwein, Methoden der organischen Chemie
(Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 6/3, S. 199ff, Thieme,
Stuttgart, 1965
85. C.M. Hill, R. Woodberry, D.E. Simmons, M.E. Hill und
L. Haynes, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4602 (1958)
86. T.C.T. Chang, M. Rosenblum und S.B. Samuels, J. Amer. Chem.
Soc. 102, 5930 (1980)
87. R.D. Miller und D.R. McKean, Tetrahedron Lett. 23, 323
(1982)
88. R.J. Hoaglin und D.H. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3468
(1949)
89. E.J. Cone, R.H. Garner und A.W. Hayes, J. Org. Chem. 37,
4436 (1972)
90. R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. 99,
2526 (1966)
91. S.B. Coan, D.E. Trucker und E.J. Becker, J. Amer. Chem. Soc.
75, 900 (1953)
92. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden
in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 36ff, Thieme,
Stuttgart, 1979
93. E.W. Garbisch, J. Org. Chem. 30, 2109 (1965)
94. A. Cosse'-Barbi, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3321
95. P. Metzner und J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3138
96. R. Knorr, E. Lattke und E. Räßple, Chem. Ber. 114, 1581
(1981)

97. E. Kottmair, Dissertation, Universität München, 1982
98. s. Lit. 92, S. 151ff
99. s. Lit. 92, S. 188
100. H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun,
¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984
101. L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem.
1977, 687
102. D. Tourwe', G. Van Binst, S. De Graaf und U.K. Pandit,
Org. Magn. Res. 7, 433 (1975)
103. H.O. Kalinowski, L.H. Franz und G. Maier, Org. Magn. Res.
17, 6 (1981)
104. K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445, 266
(1925)
105. P.L. Pausen und B.J. Williams, J. Chem. Soc. 1961, 4162
106. W. Dilthey und W. Schommer, J. prakt. Chem. 136, 293
(1933)
107. J. Deschamps, Compt. rend. 246, 3065 (1958)
108. R.T. Brown, W.P. Blackstock und M. Wingfield, Tetrahedron
Lett. 25, 1831 (1984)
109. R. Gompper und T. Geßner, unveröffentl. Ergebnisse
110. R. Gompper und G. Nilz, unveröffentl. Ergebnisse
111. H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H.J. Sasse, H. Schrodtt
und J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956)
112. S. Hünig und E. Wolf, Liebigs Ann. Chem. 732, 7 (1970)
113. V.A. Nakele und Y.F. Freimanis, Zh. Org. Khim. 4, 1104
(1968) [Chem. Abstr. 69, 51862q (1968)]
114. N.J. Leonard und J.A. Adamcik, J. Amer. Chem. Soc. 81,
595 (1959)
115. R. Gompper, Angew. Chem. 76, 412 (1964)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 560 (1964)
116. R. Gompper und H.U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976)
117. J. Liebscher und H. Hartmann, Synthesis 1979, 241
118. P.J. Stang, G. Maas, D.L. Smith und J.A. McCloskey,
J. Amer. Chem. Soc. 103, 4837 (1981)

119. a) G. Maas und B. Singer, Chem. Ber. 116, 3659 (1983)
b) G. Maas und B. Singer, Z. Naturforsch. 40B, 90 (1985)
120. H. Meerwein, V. Hederich, H. Moerschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960)
121. H.J. Dauben, F.A. Gadeck, D.L. Pearson und K.H. Harmon, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4557 (1957)
122. T. Kawase, H. Awaji, S. Yoneda und Z. Yoshida, Heterocycles 18, 123 (1982)
123. H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, Chem. Ber. 113, 289 (1980)
124. s. Lit. 92, S. 66
125. T. Goto und M. Isobe, Tetrahedron Lett. 12, 1511 (1968)
126. R.R. Fraser, J. Banville, F. Akiyama und N. Chuaqui-Offermanns, Can. J. Chem. 59, 705 (1981)
127. s. Lit. 92, S. 236
128. s. Lit. 100, S. 362
129. J. Fabian und H. Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, S. 165, Springer, Berlin, 1980
130. s. Lit. 28, S. 38
131. W. Kantlehner, Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2, Ed. H. Böhme und H.G. Viehe (Advances in Organic Chemistry, Ed. E.C. Taylor, Bd. 9), John Wiley Sons, New York, 1976
132. B. Badet und M. Julia, Tetrahedron Lett. 13, 1101 (1979)
133. M. Julia und H. Mestdagh, Tetrahedron 39, 433 (1983)
134. M. Azzaro, J.F. Gal, S. Geribaldi, B. Videau und A. Loupy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1983, 57
135. H.E.A. Kramer und R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1963, 969
136. a) H. Böhme und M. Tränka, Z. Chem. 25, 21 (1985)
b) H. Böhme und M. Tränka, Liebigs Ann. Chem. 1985, 149
137. J. Elguero, R. Jaquier und G. Tarrago, Tetrahedron Lett. 1965, 4719
138. D. Lach, Dissertation, Universität München, 1972
139. s. Lit. 92, S. 185
140. R. Gompper und T. Geßner, Angew. Chem. 97, 996 (1985)
141. C. Jutz, Chem. Ber. 102, 2303 (1969)

- 142. R. Radeglia, J. prakt. Chem. 315, 1121 (1973)
- 143. R. Schulz und A. Schweig, Angew. Chem. 93, 603 (1981)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 570 (1981)
- 144. P. de Mayo, A.C. Weedon und G.S. K. Wong, J. Org. Chem. 44, 1977 (1979)
- 145. Y.S. Tsetlin, V.A. Usov und M.G. Voronkov, Zh. Org. Khim. 11, 1945 (1975)
- 146. L.V. Timokhina, Y.S. Tsetlin, E.O. Tsetlina, V.A. Usov und M.G. Voronkov, Zh. Org. Chim. 14, 666 (1978)
[Chem. Abstr. 89, 23820u (1978)]
- 147. L.V. Timokhina, V.A. Usov, Y.S. Tsetlin, O.E. Tsetlina und M.G. Voronkov, Zh. Org. Khim. 15, 82 (1979)
[Chem. Abstr. 90, 186437j (1979)]
- 148. H. Quinion, Phosph. Sulf. 10, 1 (1981)
- 149. E. Kleinpeter und M. Pulst, J. prakt. Chem. 322, 575 (1980)
- 150. E. Kleinpeter und M. Pulst, Z. Chem. 17, 339 (1977)
- 151. J.H. Day, Chem. Rev. 53, 167 (1953)
- 152. E.D. Bergmann, Chem. Rev. 68, 41 (1968)
- 153. s. Lit. 3b
- 154. K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K.H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 123 (1963)
- 155. G. Kresze und H. Goetz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957)
- 156. K. Hafner, Angew. Chem. 74, 499 (1962)
- 157. H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961)
- 158. B.B. King und M.S. Saran, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 851
- 159. H. Junek, G. Uray und G. Zuschnig, Liebigs Ann. Chem. 1983, 154
- 160. T. Eicher und T. Pfister, Tetrahedron Lett. 38, 3969 (1972)
- 161. T. Eicher, T. Pfister und M. Urban, Chem. Ber. 113, 424 (1980)

162. R. Gompper und M. Junius, Tetrahedron Lett. 1980, 2883
163. G. Ege, H.O. Frey und E. Schuck, Synthesis 1979, 376
164. s. Lit. 100, S. 121
165. L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. 1977, 687
166. s. Lit. 37, S. 285ff
167. W. Josten, Chem. Ber. 71, 2230 (1938)
168. A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955)
169. P.L. Paulson und B.J. Williams, J. Chem. Soc. 1961, 4162
170. H.J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, Chem. Ber. 92, 1345 (1959)
171. K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964)
172. K. Hafner und K. Wagner, Angew. Chem. 75, 1104 (1963)
173. H. Disselnkötter, Angew. Chem. 76, 431 (1964)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 379 (1964)
174. S. Hünig, Pure Appl. Chem. 15, 109 (1967)
175. K. Deuchert und S. Hünig, Angew. Chem. 90, 927 (1978)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978)
176. a) Autorenkollektiv, Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974
b) W. Bunge, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. 1/2, S. 765, Thieme Stuttgart, 1975
177. a) W. Dieckmann, Chem. Ber. 27, 965 (1894)
b) Chem. Ber. 35, 3201 (1902)

Lebenslauf von Heinrich Glöckner

04. 10. 1954 Geboren in Burghausen
Eltern: Dr. Heinrich Glöckner, Richter i.R.,
 und Marie Glöckner, geb. Asche
Verheiratet seit dem 13.04.1984 mit
Ulrike Glöckner, geb. Hanreich
- September 1961 Eintritt in die Volksschule Burghausen
- September 1965 Übertritt in das Aventinus-Gymnasium Burghausen
- 22.06.1974 Abitur
- Juli 1974- Wehrdienst
- September 1975 Beginn des Studiums der Biochemie an der
Eberhard-Karls Universität Tübingen
- März 1978 Diplom-Vorprüfung in Biochemie
- Mai 1978 Wechsel an die Ludwig-Maximilians Universität
München, Chemiestudium
- Juni 1979 Diplom-Vorprüfung in Chemie
- Juli 1981 Mündlicher Teil der Diplom-Hauptprüfung
- September 1981 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
bis Juni 1982 von Professor Dr. Rudolf Gompper;
Tätigkeit als wissenschaftliche "Hilfskraft"
- seit August 1982 Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung
von Professor Dr. Rudolf Gompper;
Tätigkeit als vollbeschäftigte wissenschaftliche
"Hilfskraft"

